



**Ana Patrícia dos  
Santos Marques**

**Caracterização e Transformação de  
Lenhosulfonatos de *Eucalyptus globulus***





**Ana Patrícia dos  
Santos Marques**

**Caracterização e Transformação de  
Lenhosulfonatos de *Eucalyptus globulus***

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Evtugin, Professor Associado com Agregação, e Doutor Alessandro Gandini, Investigador Coordenador, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT e do FSE  
(SFRH/BD/31463/2006) no âmbito do  
III Quadro Comunitário de Apoio.



## **o júri**

presidente

**Doutor Dinis Gomes de Magalhães dos Santos**  
professor catedrático da Universidade de Aveiro

**Doutor Dmitry Evtyugin**  
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

**Doutor Alessandro Gandini**  
investigador coordenador da Universidade de Aveiro

**Doutor Mohamed Naceur Belgacem**  
professor catedrático do Institut National Polytechnique de Grenoble

**Doutora Ana Paula Coelho Duarte**  
professora catedrática da Escola de Ciências da Saúde da Universidade da Beira Interior

**Engenheiro António Fernando dos Santos Prates**  
responsável do Departamento Laboratório e Ambiente da Companhia de Celulose do Caima, S.A



## **agradecimentos**

Quero agradecer aos meus orientadores, Professor Doutor Dmitry Evtyugin e Professor Doutor Alessandro Gandini, pelo interesse, apoio, incentivo e simpatia mostrados ao longo de todo o trabalho. O vosso sentido crítico e sugestões/comentários contribuíram muito para a sua realização.

Ao Professor Doutor Carlos Pascoal Neto agradeço por me ter recebido no grupo de investigação de Materiais Macromoleculares e Lenhocelulósicos.

A todas as pessoas, docentes e não docentes, quero agradecer pelo auxílio prestado na realização de inúmeros ensaios, assim como, pela disponibilidade mostrada sempre que necessário para ensinar e/ou esclarecer alguma dúvida. Em especial, à Professora Doutora Ana Barros pela leitura de revisão deste trabalho.

Ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro, CICECO e IDPoR agradeço por terem proporcionado todos os meios necessários para a realização da parte experimental desta dissertação. Assim como, à FCT pelo apoio financeiro na forma de uma bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/31463/2006).

Ao CAIMA e, em especial, ao Engenheiro António Prates agradeço pela disponibilização da matéria-prima fundamental para a realização deste trabalho.

A todos os meus colegas e amigos que encontrei e reencontrei ao longo deste percurso. Em especial, ao grupo LignoMacro, “núcleo” e grupo de longa, longa data!!! Muito obrigada pelas sugestões/comentários, disponibilidade, apoio, incentivo e ... amizade!!!

Por último, o agradecimento mais importante ... a toda a minha família presente e, infelizmente, alguma já ausente “por tudo e mais alguma coisa”!!! Especialmente, à minha irmã e aos meus pais por todo o carinho, amor, compreensão, apoio, incentivo e paciência!!! O meu MUITO OBRIGADO!!!





## palavras-chave

lenhosulfonatos, *Eucalyptus globulus*, cozimento ao ácido sulfito, composição química, estrutura, despolimerização oxidativa, poliestirenos, poliésteres, poliéteres, e copolímeros

## resumo

Os lenhosulfonatos representam um sub-produto formado durante o cozimento ao sulfito ácido, sendo queimados para a regeneração da base e recuperação de energia. No entanto, os lenhosulfonatos são também considerados uma importante matéria-prima para a produção de vários produtos de valor acrescentado. Os objectivos principais deste trabalho foram contribuir para uma melhor compreensão sobre a caracterização química e estrutural dos lenhosulfonatos do *Eucalyptus globulus*, assim como, para complementar a informação disponível sobre a síntese e a caracterização estrutural e térmica de materiais poliméricos obtidos a partir de compostos modelo dos produtos de oxidação dos lenhosulfonatos.

O licor de cozimento ao sulfito foi analisado em termos do teor de cinzas, extractáveis, compostos voláteis, açúcares e lenhosulfonatos. O teor de cinzas e açúcares no licor de cozimento é muito elevado, tendo sido necessário purificar o mesmo (2,8-13,8 % e 3,2-9,1 %, respectivamente). A análise dos açúcares mostrou uma quantidade considerável de pentoses, sendo o açúcar predominante a xilose. Os lenhosulfonatos foram purificados, isolados e caracterizados por química molhada (titulação potenciométrica e oxidação com permanganato), análise elementar, espectroscopia de ultravioleta/visível (UV/Vis), espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão (RMN de  $^1\text{H}$ ) e carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ ), espectrometria de massa de ionização por electrospray (ESI-MS), cromatografia de permeação em gel (GPC), termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Os lenhosulfonatos são constituídos principalmente por unidades S, são parcialmente sulfonados e possuem um peso molecular relativamente baixo ( $M_w = 1250\text{-}2400$  Da). A ruptura das ligações  $\beta\text{-O-4}$  e  $\alpha\text{-O-4}$  da lenhina do *Eucalyptus globulus* após cozimento ao sulfito ácido originam oligómeros de baixo peso molecular cuja estrutura foi elucidada por RMN 1D/2D e ESI-MS. A degradação térmica dos lenhosulfonatos apresentou dois máximos de degradação a 188-190°C e a 315-380°C. As curvas de DSC mostraram um pico endotérmico para temperaturas inferiores a 130°C e um pico exotérmico a 300-500°C. Os lenhosulfonatos foram despolimerizados na presença de oxigénio molecular em meio alcalino. Os produtos de oxidação principais foram o aldeído siríngico, a vanilina, o ácido vanílico e o ácido siríngico. A adição do catalisador (sal de cobre) promoveu a oxidação dos lenhosulfonatos aumentando o rendimento dos aldeídos aromáticos (< 50%). A presença de açúcares nos lenhosulfonatos teve um efeito negativo no rendimento dos produtos de oxidação principais.

Alguns compostos modelo dos produtos de oxidação dos lenhosulfonatos foram polimerizados por poliadição (catiônica e radicalar) e policondensação. Os monómeros e os polímeros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FTIR-ATR), RMN em solução e no estado sólido, UV/Vis no estado sólido, GPC, difracção de raios-X (XRD), TGA e DSC. Os compostos modelo estudados foram os estirenos metoxi-substituídos (*p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno) e os ácidos hidroxi aromáticos metoxi-substituídos (ácido vanílico e ácido siríngico). O 3,4-dimetoxiestireno foi ainda copolimerizado com o éter isobutil vinílico e os seus copolímeros foram desmetilados, assim como, o poli(*p*-metoxiestireno) e o poli(3,4-dimetoxiestireno). A polimerização catiônica do *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno é mais rápida e mais completa do que a polimerização radicalar produzindo polímeros com pesos moleculares elevados. O poli(*p*-metoxiestireno) ( $M_w = 235000$  Da) possui um peso molecular maior do que o poli(3,4-dimetoxiestireno) ( $M_w = 18800$  Da). A estabilidade térmica e a temperatura de transição vítrea diminuíram com a presença do segundo grupo metoxilo. A desmetilação dos homopolímeros foi bem sucedida, tendo sido corroborada por FTIR-ATR e RMN. A policondensação do ácido siríngico foi dificultada pela presença do segundo grupo metoxilo, tendo sido necessário adicionar uma maior quantidade do agente de condensação devido a factores estéricos. O poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico) são insolúveis na maior parte dos solventes orgânicos, sendo parcialmente solúveis em clorofórmio, ácido trifluoracético, 1,1,2,2-tetracloroetano, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, N,N'-dimetilformamida e 1,1,1,3,3,3-hexaflúor-2-propanol. A estabilidade térmica diminuiu com a presença do segundo grupo metoxilo e os dois polímeros não exibiram temperatura de transição vítrea. O poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico) apresentaram uma estrutura muito cristalina (grau de cristalinidade 70% e 50%, respectivamente). O segundo grupo metoxilo aumentou o valor da absorvância, mas a forma do espectro de UV/Vis foi similar. A polimerização catiônica do éter isobutil vinílico resultou na produção de um polímero muito viscoso com peso molecular elevado ( $M_w = 20400$  Da). A degradação térmica do polímero ocorreu em várias gamas de temperatura e foi completa (0% de resíduo a 800°C). A copolimerização catiônica do 3,4-dimetoxiestireno com o éter isobutil vinílico foi realizada com proporções diferentes 80:20, 50:50 e 20:80. Os copolímeros apresentaram uma viscosidade elevada e um peso molecular baixo ( $M_w = 2000-4000$  Da) que aumentou com a quantidade de éter isobutil vinílico. A degradação térmica dos copolímeros ocorreu também em várias gamas de temperatura, sendo a sua degradação completa (0,9-1,5% de resíduo a 800°C). A desmetilação dos copolímeros não foi bem sucedida, tendo sido confirmada por FTIR-ATR e RMN.

## keywords

lignosulphonates, *Eucalyptus globulus*, sulphite acid cooking, chemical composition, structure, oxidative depolymerization, polystyrenes, polyesters, polyethers and copolymers

## abstract

Lignosulphonates represent a by-product formed during the acid sulphite cooking and they are burned for base regeneration and energy recovery. However, lignosulphonates are also considered an important raw material for the production of several valuable products. The main objectives of this work was to contribute to a better understanding of the chemical and structural characterization of lignosulphonates from *Eucalyptus globulus*, as well as to improvement the available information on the synthesis and structural and thermal characterization of polymeric materials obtained from model compounds of the oxidation products of lignosulphonates.

Sulphite cooking liquor was analyzed on ash, extractives, volatile compounds, sugars and lignosulphonates. Ash and sugars contents are very high (2.8-13.8 % and 3.2-9.1 %, respectively) and it was necessary to purify the sulphite cooking liquor. The sugar analysis showed a considerable amount of pentoses and xylose is the predominant sugar. The lignosulphonates were purified, isolated and characterized by wet chemistry (potentiometric titration and permanganate oxidation), elemental analysis, ultraviolet-visible spectroscopy (UV/Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton ( $^1\text{H}$  NMR) and carbon ( $^{13}\text{C}$  NMR) nuclear magnetic resonance spectroscopy, electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), gel exclusion chromatography (GPC), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The lignosulphonates are mainly constituted of S units, are partially sulphonated and have a relatively low molecular weight ( $M_w = 1250\text{-}2400$  Da). The cleavage of  $\beta\text{-O-4}$  e  $\alpha\text{-O-4}$  bonds in *Eucalyptus globulus* lignin after acid sulphite cooking originated low molecular weight oligomers whose structure was elucidated by 1D/2D NMR and ESI-MS. The thermal degradation of lignosulphonates displayed two maxima at 188-190°C and 315-380°C. DSC curves showed an endothermic peak at temperatures below 130°C and an exothermic peak at 300-500°C. The lignosulphonates were depolymerised in the presence of molecular oxygen in an alkaline medium. The main oxidation products were syringic aldehyde, vanillin, vanillic acid and syringic acid. The addition of a catalyst (copper salt) promoted the lignosulphonates oxidation increasing the aromatic aldehydes yields (< 50 %). The presence of sugars in the lignosulphonates had a negative effect on the main oxidation product yields.

Some model compounds of the oxidation products of liginosulphonates were polymerized by polyaddition (cationic and free radical) and polycondensation. The monomers and polymers were characterized by attenuated total reflectance and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), solution and solid state NMR, solid state UV/Vis, GPC, X-ray diffraction (XRD), TGA and DSC. The model compounds studied were two methoxy-substituted styrenes (*p*-methoxystyrene and 3,4-dimethoxystyrene) and two methoxy-substituted aromatic hydroxyacids (vanillic acid and syringic acid). 3,4-dimethoxystyrene was also copolymerized with vinyl isobutyl ether and its copolymers demethylated, as well as poly(*p*-methoxystyrene) and poly(3,4-dimethoxystyrene). The cationic polymerization of *p*-methoxystyrene and 3,4-dimethoxystyrene was faster and more complete than their radical polymerization producing polymers with high molecular weights. Poly(*p*-methoxystyrene) had a molecular weight ( $M_w = 235000$  Da) greater than that of poly(3,4-dimethoxystyrene) ( $M_w = 18800$  Da). The thermal stability and glass transition temperature decreased with the presence of the second methoxy group. The demethylation of homopolymers was successful and has been established by FTIR-ATR and NMR. The polycondensation of syringic acid was hindered by the presence of the second methoxy group and it was necessary to add a larger amount of the condensation agent due to steric factors. Poly(vanillic acid) and poly(syringic acid) were insoluble in most organic solvents and partially soluble in chloroform, trifluoroacetic acid, 1,1,2,2-tetrachloroethane, dimethyl sulfoxide, tetrahydrofuran, N,N'-dimethylformamide and 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol. Their thermal stability decreased with the presence of the second methoxy group and the two polymers did not show a glass transition temperature. Poly(vanillic acid) and poly(syringic acid) had a highly crystalline structure (70% and 50% crystallinity, respectively). The second methoxy group increased the UV absorbance, but the shape of their spectra was similar. The cationic polymerization of vinyl isobutyl ether resulted in the production of a highly viscous polymer with relatively high molecular weight ( $M_w = 20400$  Da). The thermal degradation of the polymer occurred within various temperature ranges and its degradation was complete (0% residue at 800 °C). The cationic copolymerization of 3,4-dimethoxystyrene with vinyl isobutyl ether was performed with several monomer feeds (80:20, 50:50 and 20:80). The copolymers exhibited a high viscosity and a low molecular weight ( $M_w = 2100$ -4000 Da), which increased with the amount of vinyl isobutyl ether. The thermal degradation of the copolymers occurred also in various temperature ranges and its degradation was almost complete (0.9-1.5% residue at 800 °C). The demethylation of copolymers was not successful and has been confirmed by FTIR-ATR and NMR.





# ÍNDICE

<b>ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>1</b>
<b>OBJECTIVOS .....</b>	<b>5</b>
<b>I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>7</b>
<b>LENHOSULFONATOS.....</b>	<b>9</b>
1. Madeira de <i>Eucalyptus globulus</i> .....	9
2. Composição química da madeira.....	9
2.1. Celulose .....	11
2.2. Hemiceluloses.....	12
2.3. Lenhina .....	15
2.4. Extractáveis .....	20
2.4.1. Compostos fenólicos .....	20
2.4.2. Terpenos .....	22
2.4.3. Compostos alifáticos .....	23
2.5. Cinzas .....	23
3. Processos de produção de pasta de papel .....	24
3.1. Processos químicos.....	25
3.1.1. Cozimento ao sulfito ácido .....	26
3.1.1.1. Descrição do cozimento ao sulfito ácido .....	28
3.1.1.2. Bases usadas no cozimento ao sulfito ácido .....	29
3.1.1.3. Variáveis que afectam o cozimento ao sulfito ácido .....	31
3.1.1.4. Licor de cozimento ao sulfito ácido .....	31
3.1.1.5. Reacções da lenhina no cozimento ao sulfito ácido .....	33
3.1.1.6. Reacções dos polissacarídeos no cozimento ao sulfito ácido.....	35
3.1.1.7. Reacções dos extractáveis no cozimento ao sulfito ácido .....	36
3.1.1.8. Reacções laterais no cozimento ao sulfito ácido .....	36
3.1.1.9. Composição do licor após cozimento ao sulfito ácido .....	37
3.1.1.10. Recuperação do licor de cozimento ao sulfito ácido .....	38

## Índice

4. Lenhosulfonatos .....	39
4.1. Propriedades e aplicações e dos lenhosulfonatos .....	40
4.2. Purificação e isolamento dos lenhosulfonatos.....	44
<b>COMPOSTOS MODELO .....</b>	<b>47</b>
5. Lenhina versus biorefinaria .....	47
6. Reacções e técnicas de polimerização .....	49
6.1. Polimerização em cadeia ou poliadição.....	49
6.2. Polimerização por etapas ou policondensação .....	51
6.3. Técnicas de polimerização .....	53
7. Poliestirenos .....	54
7.1. <i>p</i> -Metoxiestireno.....	55
7.1.1. Polimerização iónica versus polimerização radicalar.....	56
7.1.2. Reactividade do <i>p</i> -metoxiestireno versus estireno .....	58
7.2. 3,4-Dimetoxiestireno .....	59
7.2.1. 3,4-Dimetoxiestireno versus <i>p</i> -metoxiestireno.....	60
8. Poliésteres.....	61
8.1. Ácido vanílico .....	62
8.2. Ácido sirínico .....	64
8.2.1. Ácido sirínico versus ácido vanílico.....	64
9. Poli(éteres vinílicos).....	66
9.1. Éter isobutil vinílico .....	67
9.1.1. Copolimerização catiónica do éter isobutil vinílico com o <i>p</i> -metoxiestireno e o 3,4-dimetoxiestireno .....	68
10. Desmetilação dos grupos metoxilos .....	70
10.1. Poli( <i>p</i> -metoxiestireno), poli(3,4-dimetoxiestireno), e poli[(3,4-dimetoxiestireno)- <i>ran</i> -(éter isobutil vinílico)] .....	70
<b>II. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>73</b>
<b>LENHOSULFONATOS.....</b>	<b>75</b>
1. Purificação e isolamento dos lenhosulfonatos.....	75
1.1. Resinas de troca iónica .....	76
1.2. Membrana de diálise.....	77



## Índice

2. Caracterização do licor fino e lenhosulfonatos.....	77
2.1. Coeficiente de absortividade molar dos lenhosulfonatos .....	78
2.2. Teor de lenhosulfonatos.....	78
2.3. Teor de cinzas e análise de metais das cinzas .....	78
2.4. Teor de sólidos secos e pH .....	79
2.5. Teor de furfural, ácido acético e metanol .....	79
2.6. Teor de extractáveis e análise da fracção de extractáveis .....	79
2.7. Teor de açúcares neutros .....	80
2.8. Teor de grupos sulfónicos e grupos fenólicos .....	81
2.9. Teor de grupos metoxilos .....	81
2.10. Teor de carbono, enxofre e hidrogénio.....	82
2.11. Oxidação com permanganato dos lenhosulfonatos .....	82
2.12. Espectroscopia de infravermelho.....	83
2.13. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	84
2.14. Cromatografia de permeação em gel.....	84
2.15. Espectrometria de massa de ionização por electrospray .....	85
2.16. Termogavimetria .....	85
2.17. Calorimetria diferencial de varrimento.....	86
3. Despolimerização oxidativa do licor fino e lenhosulfonatos .....	86
<b>COMPOSTOS MODELO .....</b>	<b>87</b>
4. Polimerização dos compostos modelo.....	87
4.1. <i>p</i> -Metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno.....	88
4.1.1. Polimerização catiónica.....	88
4.1.2. Polimerização radicalar .....	88
4.2. Ácido vanílico e ácido sirínico .....	88
4.2.1 Policondensação .....	88
4.3. Éter isobutil vinílico .....	89
4.3.1. Polimerização catiónica.....	89
4.4. 3,4-Dimetoxiestireno + éter isobutil vinílico.....	89
4.4.1. Copolimerização catiónica .....	89
4.5. Poli( <i>p</i> -metoxiestireno), poli(3,4-dimetoxiestireno), poli[(3,4-dimetoxiestireno)- <i>ran</i> -(éter isobutil vinílico)] .....	90
4.5.1. Desmetilação dos grupos metoxilos .....	90
5. Caracterização dos monómeros e polímeros .....	91
5.1. Espectroscopia de infravermelho.....	91
5.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	91

## Índice

5.3. Termogavimetria .....	92
5.4. Calorimetria diferencial de varrimento.....	93
5.5. Cromatografia de permeação em gel.....	93
5.6. Difrakção de raios-X.....	94
5.7. Espectroscopia ultravioleta/visível.....	94
<b>III. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>95</b>
<b>LENHOSULFONATOS.....</b>	<b>97</b>
1. Licor de cozimento ao sulfito ácido .....	97
2. Purificação e isolamento dos lenhosulfonatos.....	99
3. Caracterização do licor fino e lenhosulfonatos.....	103
3.1. Composição química .....	103
3.2. Fórmula empírica.....	105
3.3. Análise estrutural.....	105
3.3.1. Espectroscopia de ultravioleta/visível .....	106
3.3.2. Espectroscopia de infravermelho .....	107
3.3.3. Oxidação com permanganato .....	109
3.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear a 1D.....	111
3.3.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear a 2D.....	115
3.3.6. Cromatografia de permeação em gel .....	119
3.3.7. Espectrometria de massa de ionização por electrospray .....	120
3.3.8. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C quantitativa .....	124
3.4. Análise térmica .....	127
3.4.1. Termogavimetria .....	127
3.4.2. Calorimetria diferencial de varrimento.....	129
4. Despolimerização oxidativa do licor fino e lenhosulfonatos .....	129
4.1. Efeito do catalisador .....	133
4.2. Efeito de contaminantes .....	136
<b>COMPOSTOS MODELO .....</b>	<b>137</b>
5. Poliestirenos .....	137
5.1. Caracterização dos monómeros .....	137
5.1.1. Espectroscopia de infravermelho .....	137
5.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	138
5.2. Reacção de polimerização .....	141
5.2.1. Polimerização catiónica versus polimerização radicalar .....	142

## Índice

5.3. Caracterização dos polímeros .....	145
5.3.1. Espectroscopia de infravermelho .....	145
5.3.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	146
5.3.3. Cromatografia de permeação em gel .....	149
5.3.4. Termogavimetria .....	151
5.3.5. Calorimetria diferencial de varrimento.....	153
6. Poliésteres .....	155
6.1. Caracterização dos monómeros .....	155
6.1.1. Espectroscopia de infravermelho .....	155
6.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	156
6.1.3. Espectroscopia ultravioleta/visível no estado sólido .....	160
6.2. Reacção de polimerização .....	162
6.2.1. Solubilidade .....	163
6.3. Caracterização dos polímeros .....	163
6.3.1. Espectroscopia de infravermelho .....	163
6.3.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	165
6.3.3. Termogavimetria .....	168
6.3.4. Calorimetria diferencial de varrimento.....	170
6.3.5. Difracção de raios-X.....	171
6.3.6. Espectroscopia ultravioleta/visível no estado sólido .....	172
7. Poli(éteres vinílicos) .....	173
7.1. Caracterização do monómero .....	173
7.1.1. Espectroscopia de infravermelho .....	173
7.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	175
7.2. Reacção de polimerização .....	176
7.3. Caracterização do polímero .....	177
7.3.1. Espectroscopia de infravermelho .....	177
7.3.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	178
7.3.3. Cromatografia de permeação em gel .....	180
7.3.4. Termogavimetria .....	181
7.3.5. Calorimetria diferencial de varrimento.....	182
7.4. Reacção de copolimerização .....	183
7.5. Caracterização dos copolímeros .....	183
7.5.1. Espectroscopia de infravermelho .....	183
7.5.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	184
7.5.3. Cromatografia de permeação em gel .....	189
7.5.4. Termogavimetria .....	191

## Índice

7.5.5. Calorimetria diferencial de varrimento.....	193
8. Desmetilação dos grupos metoxilos .....	195
8.1. Reacção de desmetilação do poli( <i>p</i> -metoxiestireno) .....	196
8.2. Caracterização do poli( <i>p</i> -hidroxiestireno) .....	196
8.2.1. Espectroscopia de infravermelho .....	196
8.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	198
8.3. Reacção de desmetilação do poli(3,4-dihidroxiestireno) e poli[(3,4-dihidroxi- estireno)- <i>ran</i> -(éter isobutil vinílico)] .....	200
8.4. Caracterização do poli(3,4-dihidroxiestireno) e poli[(3,4-dihidroxiestireno)- <i>ran</i> - (éter isobutil vinílico)] .....	200
8.4.1. Espectroscopia de infravermelho .....	200
8.4.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	202
8.4.3. Clivagem da ligação éter do poli[(3,4-dihidroxiestireno)- <i>ran</i> -(éter isobutil vinílico)] .....	205
<b>IV. CONCLUSÕES .....</b>	<b>208</b>
<b>V. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>215</b>





## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>ATR</b>	– Reflectância total atenuada
<b>AIBN</b>	– Azobisisobutironitrilo
<b>BP</b>	– Peróxido de benzoílo
<b>BTX</b>	– Benzeno, tolueno e xileno
<b>C<sub>6</sub></b>	– Unidade fenólica
<b>C<sub>9</sub></b>	– Unidade de fenilpropano
<b>COSY</b>	– <i>CORrelation SpectroscopY</i>
<b>DEPT</b>	– <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
<b>DMF</b>	– N,N'-Dimetilformamida
<b>DOPA</b>	– 3,4-Dihidroxifenilalanina
<b>DP</b>	– Grau de polimerização
<b>DSC</b>	– Calorimetria diferencial de varrimento
<b>EDL</b>	– Lenhina dioxana da madeira do <i>Eucalyptus globulus</i>
<b>ESI-MS</b>	– Espectrometria de massa de ionização por electrospray
<b>FTIR</b>	– Transformada de Fourier no infravermelho
<b>G</b>	– Unidade guaiacilo
<b>Gal</b>	– Galactose
<b>GC</b>	– Cromatografia de gasosa
<b>GC/MS</b>	– Cromatografia gasosa/Espectrometria de massa
<b>GOS</b>	– Glucooligossacarídeos
<b>G-sulf</b>	– Unidade guaiacilo com um grupo sulfônico no C <sub>α</sub>
<b>GI</b>	– Unidade de glucopirranose interna
<b>GlcA</b>	– Resíduo terminal de ácido metilglucurônico
<b>Glt</b>	– Unidade glucopirranose no terminal não redutor
<b>Glc<sub>p</sub></b>	– Glucopirranose
<b>GPC</b>	– Cromatografia de permeação em gel
<b>H</b>	– Unidade <i>p</i> -hidroxifenilo
<b>HFP</b>	– 1,1,1,3,3,3-Hexaflúor-2-propanol
<b>HPLC</b>	– Cromatografia líquida de alta eficiência

### Abreviaturas e Símbolos

**ICP-AES** – Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

**HSQC** – *Heteronuclear Single Quantum Coherence*

**LF** – Licor fino

**LFF** – Licor fino antes da purificação

**LG** – Licor grosso

**LSF0** – Licor fino após purificação com membrana de diálise 2000 NMWCO

**LSF** – Licor fino após purificação com membrana de diálise 5000 NMWCO

**LSG** – Licor grosso após purificação com membrana de diálise 2000 NMWCO

**M<sub>ufp</sub>** – Massa molecular média da unidade fenilpropano

**MeGlcA** – Ácido metilglucurónico

**X-MeGlcA** – Unidade de xilose substituída por uma unidade de ácido metilglucurónico

**X<sub>2</sub>-MeGlcA** – Duas unidades de xilose com uma unidade substituída por uma unidade de ácido metilglucurónico

**M<sub>n</sub>** – Massa molecular média numérica

**M<sub>p</sub>** – Massa molecular na altura máxima do pico

**M<sub>w</sub>** – Massa molecular média ponderada

**M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>** – Polidispersidade

**m/z** – massa/carga

**nC:C** – Razão entre estruturas não condensadas:estruturas condensadas

**NMWCO** – *Nominal Molecular Weight Cut-Off*

**PET** – Poli(tereftalato de etileno)

**Py** – Piridina

**RI** – Intensidade relativa

**R<sub>800</sub>** – Teor de resíduos a 800°C

**RMN** – Ressonância magnética nuclear

**RMN de <sup>1</sup>H** – Ressonância magnética nuclear de protão

**RMN de <sup>13</sup>C** – Ressonância magnética nuclear de carbono

**S** – Unidade siringilo

**S-sulf** – Unidade siringilo com um grupo sulfónico no C<sub>α</sub>

**TA** – Resina de troca aniónica

**TC** – Resina de troca catiónica

**T<sub>di</sub>** – Temperatura de degradação inicial



### Abreviaturas e Símbolos

**T<sub>d</sub>** – Temperatura de degradação

**T<sub>g</sub>** – Temperatura de transição vítrea

**TGA** – Termogravimetria

**THF** – Tetrahidrofurano

**TsCl** – Cloreto de *p*-toluenosulfonilo

**UV/Vis** – Ultravioleta/Visível

**X** – Unidade de xilopiranosose interna

**X-AcMeGlcA** – Unidade de xilopiranosose substituída por uma unidade de ácido metilglucurónico e um grupo acetilo

**XOS** – Xilooligossacarídeos

**XRD** – Difracção de raios-X

**Xil<sub>p</sub>** – Xilopiranosose

**X<sub>t</sub>** – Unidade de xilopiranosose no terminal não redutor

**X<sub>tα</sub>** – α-Isómero das unidades de xilopiranosose no terminal redutor

**X<sub>tβ</sub>** – β-Isómero das unidades de xilopiranosose no terminal redutor



# OBJECTIVOS

---

Na indústria da pasta do papel, os lenhosulfonatos são considerados como um sub-produto formado durante o cozimento ao sulfito ácido na produção da pasta do papel. Actualmente, os lenhosulfonatos são queimados para regeneração da base e recuperação de energia. Os lenhosulfonatos obtidos a partir do licor de cozimento ao sulfito ácido da madeira do *Eucalyptus globulus* nunca foram objecto de um estudo aprofundado, existindo pouca informação sobre a sua composição química e estrutura.

Nos últimos anos, com a diminuição das reservas naturais e o aumento do preço do petróleo é urgente encontrar uma alternativa. Os lenhosulfonatos são uma matéria-prima abundante, barata e fácil de obter, sendo considerados uma fonte renovável promissora para a produção de macromoléculas.

O trabalho desenvolvido foi dividido em duas partes, lenhosulfonatos e compostos modelo dos produtos de oxidação dos lenhosulfonatos, com os seguintes objectivos:

- purificação e isolamento dos lenhosulfonatos;
- estudo da composição química, estrutura e propriedades térmicas do licor de cozimento e lenhosulfonatos;
- despolimerização com oxigénio molecular em meio alcalino do licor de cozimento e lenhosulfonatos;
- polimerização de compostos modelo por reacções de poliadição e policondensação;
- estudo da estrutura e propriedades térmicas dos polímeros.



## **I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---



# LENHOSULFONATOS

---

## 1. Madeira de *Eucalyptus globulus*

As madeiras de folhosas (*hardwood*) são, actualmente, a matéria-prima mais usada na produção de papéis de impressão e escrita [1]. O *Eucalyptus globulus* pertence ao grupo das madeiras de folhosas e é a principal fonte de matéria-prima utilizada na produção de pasta de papel em Portugal. No entanto, o *Eucalyptus globulus* pode ainda ter aplicações na construção civil, agricultura e paisagismo ou como matéria-prima na produção de aglomerados, tintas, resinas e pigmentos.

O *Eucalyptus globulus* é uma espécie originária da Austrália e Tasmânia, sendo considerada uma árvore de grande porte e rápido crescimento uma vez que pode atingir até 70 m de altura e viver mais de 100 anos [2]. Este tipo de madeira foi introduzido em Portugal por volta de 1830, tendo encontrado condições favoráveis para o seu desenvolvimento devido ao clima e ao tipo de solo [2].

## 2. Composição química da madeira

Os constituintes da madeira podem ser divididos em dois grupos principais: componentes estruturais e componentes não estruturais. Os componentes estruturais são

compostos orgânicos presentes em qualquer madeira e, sem os quais, a mesma perde a sua identidade. Estes compostos incluem a celulose, as hemiceluloses e a lenhina e são responsáveis pelas propriedades mecânicas da madeira, representando ~ 95% ou mais da matéria seca da madeira. Os componentes não estruturais são compostos orgânicos (extractáveis) e inorgânicos (cinzas) de baixo peso molecular não essenciais à estrutura da madeira. Estes compostos podem ser removidos, de uma forma geral, com um solvente apropriado sem afectar a estrutura física da madeira e representam ~ 5% da matéria seca da madeira [3, 4].

A composição química da madeira depende de vários factores, tais como tipo de madeira (folhosas e resinosas), idade, partes da árvore (raiz, caule e folhas), localização geográfica, clima, condições do solo, entre outros [5-8]. Os constituintes da madeira variam entre 40 a 50% em celulose, 20 a 30% em hemiceluloses, 20 a 35% em lenhina, 1 a 5% em extractáveis e < 1% em cinzas [9, 10]. A Tabela 1 mostra as diferenças existentes entre a composição química da madeira de folhosas e resinosas. O *Eucalyptus globulus*, quando comparado com outras espécies de eucalipto nacionais, apresenta um elevado teor de holoceluloses (celulose e hemiceluloses) e uma pequena percentagem de lenhina [11].

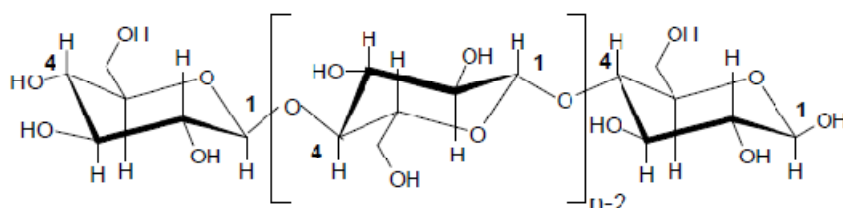
**Tabela 1 - Constituintes principais da madeira de folhosas, resinosas e *Eucalyptus globulus* em percentagem de madeira seca [12-14].**

<b>Constituintes</b>	<b>Folhosas</b>	<b>Resinosas</b>	<b><i>E. globulus</i></b>
Celulose	39-45	37-43	51,3
Glucuronoxilana	15-30	—	19,9
Arabinoglucuronoxilana	—	5-10	
Glucomanana	2-5	—	1,4
Galactoglucomanana	—	15-20	
Lenhina	20-25	25-33	21,9
Extractáveis	2-4	2-5	2,5



## 2.1. Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza e o constituinte principal da madeira. Este polímero apresenta uma estrutura linear com alto peso molecular e é constituído por unidades  $\beta$ -D-glucopirranose unidas por ligações glicosídicas,  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). A unidade estrutural é a celobiose que resulta da ligação de duas unidades de  $\beta$ -D-glucopirranose com libertação de uma molécula de água (Figura 1) [7, 15-17]. Os grupos OH são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, sendo capazes de formar pontes de hidrogénio inter e intra-moleculares. As ligações inter-moleculares ocorrem entre grupos OH de moléculas adjacentes de celulose, sendo responsáveis pela formação de estruturas supra-moleculares. As ligações intra-moleculares são responsáveis por uma certa rigidez das cadeias unitárias e ocorrem entre grupos OH de unidades de glucose adjacente da mesma molécula de celulose [7].



**Figura 1 - Estrutura de uma cadeia de celulose [4].**

O grau de polimerização na celulose na madeira, dado pelo número de unidades de glucose, varia entre as 5000 e as 10000 unidades [18, 19] e nas pastas de celulose entre as 1000 e as 3000 unidades [20] devido à degradação da mesma durante o processo de isolamento. A celulose possui uma elevada resistência mecânica, baixa reactividade química e baixa capacidade de absorção devido à elevada organização supra-molecular, sendo insolúvel na maior parte dos solventes [7, 17].

As moléculas de celulose estão agregadas em fibrilas que, por sua vez, estão agregadas em microfibrilas que possuem regiões altamente organizadas (zonas cristalinas) que alternam com regiões menos ordenadas (zonas amorfas). A celulose é essencialmente

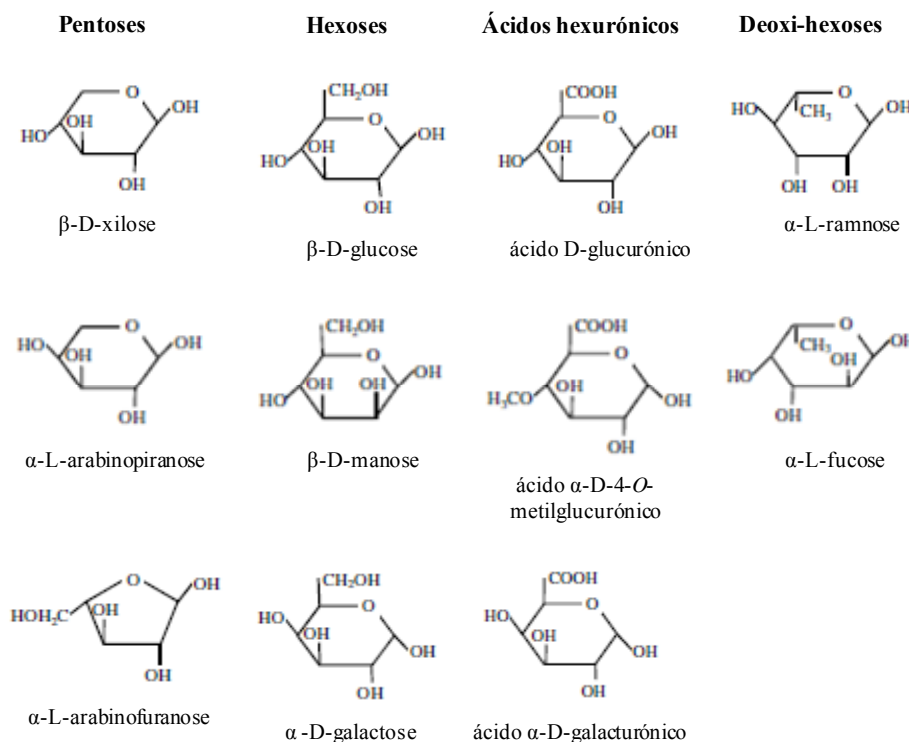
cristalina apresentando uma estrutura compacta e ordenada que constitui quase 2/3 da celulose presente na madeira. As moléculas individuais da celulose são higroscópicas, sendo a absorção de moléculas de águas só possível nas zonas amorfas devido à falta de espaços vazios na estrutura cristalina [9]. Na madeira, as microfibrilas estão dispostas numa matriz de hemiceluloses e outros polissacarídeos, sendo o conjunto envolvido por lenhina como material aglutinante [21].

A celulose da madeira de *Eucalyptus globulus* apresenta um grau de cristalinidade elevado (~ 68%) que encaixa nos valores obtidos para outras madeiras de folhosas [20]. As fibras de celulose da madeira de *Eucalyptus globulus* são, geralmente, mais densas e flexíveis favorecendo a remoção da lenhina e, conseqüentemente, diminuindo o custo da produção de pasta de papel devido ao menor consumo de energia e produtos químicos [1]. Por sua vez, as fibras de celulose das várias espécies de *Eucalyptus* são curtas o que também facilita a produção de pasta de papel devido a possuírem um elevado grau de opacidade e serem facilmente separadas por remoção da lenhina [22].

## 2.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses são heteropolímeros de baixo peso molecular com uma estrutura, geralmente, ramificada e amorfa. As cadeias moleculares das hemiceluloses são mais curtas do que as da celulose e apresentam um grau de polimerização menor da ordem de 100-200 [18]. As hemiceluloses são mais facilmente degradadas e dissolvidas do que a celulose e, conseqüentemente, a pasta contém sempre um teor inferior comparado com teor na madeira original [23, 24].

As hemiceluloses são polissacarídeos não celulósicos da madeira constituídos essencialmente por cinco açúcares neutros que podem ser divididos em pentoses (D-xilose e L-arabinose) e hexoses (D-glucose, D-manose e D-galactose). No entanto, as hemiceluloses também são compostas por outros monossacarídeos em quantidades residuais como L-fucose, L-ramnose, ácido D-glucurónico, ácido D-galacturónico e ácido 4-*O*-metilglucurónico (Figura 2) [10, 25]. A cadeia principal de uma hemicelulose pode ser constituída por apenas um único açúcar, como as xilanas (D-xilose) ou por dois ou mais açúcares, como as glucomananas (D-manose e D-glucose) [26].



**Figura 2 - Estrutura dos monossacarídeos constituintes das hemiceluloses: pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxi-hexoses [4].**

As ligações químicas e os grupos funcionais das hemiceluloses estão mais acessíveis ao ataque químico devido a estes polissacarídeos não serem cristalinos. As hemiceluloses são solúveis em bases e algumas, dependendo da composição química, em água [18]. A composição química, estrutura e abundância relativa das hemiceluloses depende do tipo de madeira (Tabela 1). As hemiceluloses predominantes na madeira de folhosas são as glucuronoxilanas, e em pequena proporção as glucomananas. Na madeira de resinosas, as hemiceluloses presentes em maior quantidade são as galactoglucomananas, e em menor quantidade as arabinoglucuronoxilanas [18].

As glucuronoxilanas [18, 23, 27] são as hemiceluloses mais abundantes nas madeiras de folhosas (15 a 30%) e a cadeia principal é constituída por unidades de xilose unidas entre si por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) com ramificações de ácido 4-O-metil- $\alpha$ -D-glucurônico no C-2 unidas à cadeia principal por ligações  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2). Algumas unidades da xilose no C-2 e C-3 contêm grupo o *O*-acetil, isto é, alguns dos grupos hidroxilos não envolvidos nas ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) estão na forma de acetatos. Nas glucuronoxilanas, a proporção entre as

unidades de xilose e ácido 4-*O*-metil- $\alpha$ -D-glucurónico é 10:1. A ligação entre as unidades de xilose é facilmente hidrolisada por ácidos, ao contrário da ligação entre as unidades de xilose e o ácido 4-*O*-metil- $\alpha$ -D-glucurónico que são muito resistentes.

As glucomananas [18, 23, 27] são hemiceluloses com estrutura linear presentes em menor proporção na madeira de folhosas (2 a 5%). A cadeia principal das glucomananas é composta por unidades de manose e glucose ligadas entre si por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) em proporções de 2:1 e 1:1 dependendo da espécie da madeira. As glucomananas são facilmente despolimerizadas sob condições ácidas.

As galactoglucomananas [18, 23, 27] são as hemiceluloses mais abundantes nas madeiras de resinosas (15 a 20%). A cadeia principal das galactoglucomananas é constituída por unidades de manose e glucose unidas entre si por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) com ramificações de galactose no C-6 unidas à cadeia principal por ligações  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6). Alguns grupos hidroxilo no C-2 e C-3 das unidades de manose e glucose são parcialmente substituídos por grupos *O*-acetil. A solubilidade das galactoglucomananas depende da razão entre as unidades de manose, glucose e galactose (razão 3:1:1 solúveis em água e razão 3:1:0,1 insolúveis em água). As galactoglucomananas são facilmente despolimerizadas por ácidos, especialmente a ligação entre as unidades de galactose e a cadeia principal.

As arabinoglucuronoxilanas [18, 23, 27] são outro grupo de hemiceluloses presente na madeira de resinosas (5 a 10%). A cadeia principal é composta por unidades de xilose unidas por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) com ramificações de ácido 4-*O*-metil- $\alpha$ -D-glucurónico no C-2 unidas à cadeia principal por ligações  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2) e de arabinose no C-3 unidas à cadeia principal por ligações  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3). Nas arabinoglucuronoxilanas, a proporção entre as unidades de xilose e ácido 4-*O*-metil- $\alpha$ -D-glucurónico é 10:2; enquanto, a proporção entre as unidades de xilose e arabinose é 10:1,3. As unidades de arabinose são muito lábeis na presença de ácidos, podendo ser removidas sob condições ácidas sem alterar a cadeia principal de xilose.

A composição em açúcares dos polissacarídeos na madeira de *Eucalyptus globulus* é típica de uma madeira de folhosa [4]. O principal açúcar é a glucose (43 a 60%), seguido da xilose (20%) e da manose (2%). A galactose, arabinose e ramnose estão presentes apenas em quantidades vestigiais, indicando a presença de pectinas. A maior parte da glucose provém da celulose e apenas uma pequena parte das hemiceluloses. A xilose é o

monossacarídeo predominante na madeira de *Eucalyptus globulus* o que significa que as hemiceluloses predominantes são as xilanas. Por sua vez, a presença da manose indica que as hemiceluloses também podem ser encontradas na forma de glucomananos.

## 2.3. Lenhina

A lenhina é um polímero que pode ser encontrado nas plantas, cuja função é aumentar a rigidez da parede celular, diminuir a permeabilidade da parede celular à água e proteger a madeira contra microrganismos [20, 25]. Este polímero apresenta um carácter hidrofóbico inibindo, assim, a absorção de água e o inchamento das fibras. Por esta razão, é necessário remover a lenhina por deslenhificação ou cozimento durante o processo de fabrico do papel sendo, no entanto, impossível de remover a mesma da estrutura da madeira sem alguma degradação, isto é, sem alterar a sua estrutura [20].

A lenhina é um heteropolímero aromático-alifático, amorfo e muito ramificado que apresenta uma estrutura tridimensional irregular complexa (Figura 3) [28]. Este polímero é constituído por unidades de fenilpropano (C<sub>9</sub>) substituídas por grupos hidroxilo e metoxilo que estão unidas por vários tipos de ligações. A heterogeneidade das ligações entre as unidades de fenilpropano implica que a lenhina não possa ser descrita por uma fórmula simples como no caso dos polissacarídeos.

A lenhina deriva de três precursores: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico que diferem entre si pelo número de grupos metoxilo substituintes (Figura 4) [28-30]. A polimerização dos precursores tem início com a formação de um radical fenólico estabilizado por ressonância devido à acção enzimática, seguida da formação de dímeros que reagem formando três, quatro, cinco ou mais unidades de fenilpropano [28]. As unidades aromáticas que constituem a lenhina são, geralmente, designadas por unidades do tipo siringilo (S), guaiacilo (G) e *p*-hidroxifenilo (H) conforme possuem dois, um ou nenhum grupo metoxilo.

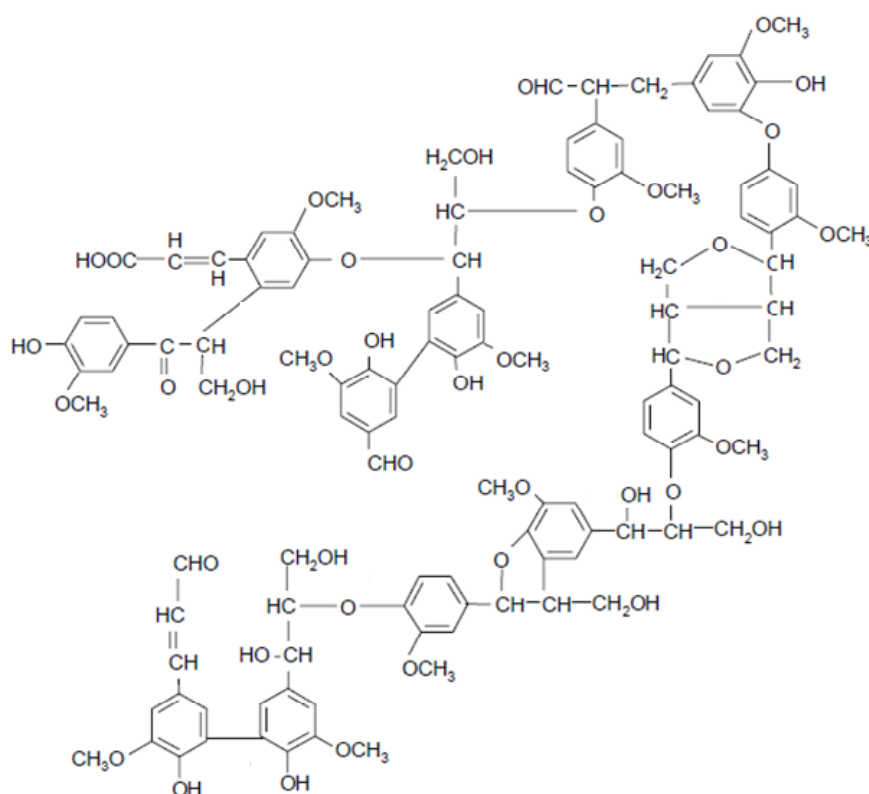


Figura 3 - Fragmento da estrutura da lenhina [28].

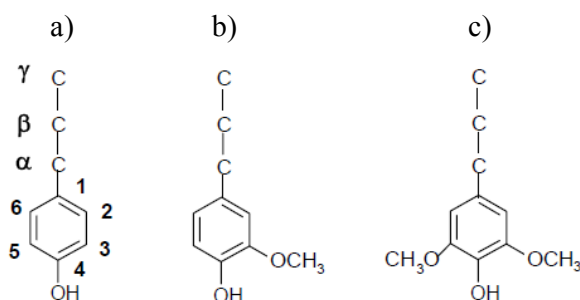
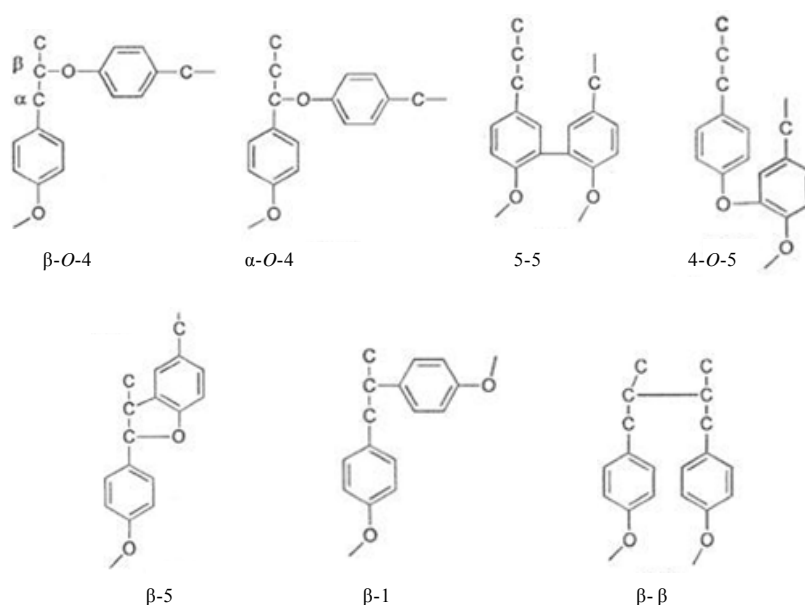


Figura 4 - Precursores da lenhina: (a) álcool *p*-cumarílico, (b) álcool coníferílico e (c) álcool sinápílico [16]. Os carbonos do anel fenólico estão numerados de 1 a 6; enquanto, os carbonos da cadeia propanóica estão designados pelas letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  [28].

Na lenhina, as unidades de fenilpropano estão ligadas entre si através de ligações éter (> 65%) e ligações carbono-carbono (< 35%) (Figura 5) dando origem a uma estrutura macromolecular reticulada bastante complexa e aleatória [28]. A ligação que predomina na

lenhina é do tipo éter, nomeadamente a ligação  $\beta$ -O-4 que representa 50% e 60% das ligações na lenhina de madeira de resinosas e folhosas, respectivamente (Tabela 2) [28]. Outras ligações também importantes são a ligação  $\alpha$ -O-4 e 4-O-5, assim como, as ligações C-C,  $\beta$ -5,  $\beta$ - $\beta$ , 5-5 e  $\beta$ -1. As unidades do tipo H e G permitem um maior grau de condensação, uma vez que os grupos metoxilo estão ou ausentes (H) ou apenas presentes num dos lados do anel fenólico (G) facilitando a aproximação entre os precursores. No caso das unidades S alguns tipos de ligação de condensação não são possíveis, como a ligação 5-5, devido à presença dos dois grupos metoxilo que dificultam a aproximação entre os precursores [4]. O grau de condensação da lenhina é, assim, determinado em parte pela proporção relativa dos três tipos de precursores presentes na lenhina. A maior ou menor condensação da lenhina afecta muito a sua reactividade, isto é, as lenhinas mais condensadas são mais difíceis de despolimerizar.



**Figura 5 - Principais ligações existentes entre as unidades de fenilpropano da lenhina [28].**

A lenhina está também ligada aos polissacarídeos por ligações covalentes, principalmente, através da arabinose, xilose e galactose originando complexos lenhina-polissacarídeos [20, 28, 31]. A dificuldade de isolar a lenhina dos polissacarídeos está relacionada com a estabilidade destes complexos. As ligações presentes nos

complexos lenhina-polissacarídeos são do tipo éter, éster e ainda glicosídicas. As ligações éteres são mais estáveis, uma vez que as ligações ésteres são facilmente clivadas por bases e as ligações glicosídicas por ácidos.

**Tabela 2 - Abundância relativa de algumas ligações na lenhina de madeira de folhosas e resinosas [28].**

Tipo de Ligação	Folhosas (%)	Resinosas (%)
$\beta$ -O-4	48-60	40-50
$\alpha$ -O-4	4-7	2-8
$\beta$ -5	2-6	9-12
5-5	2-5	6-11
4-O-5	2-7	2-4
$\beta$ -1	1-4	3-7
$\beta$ - $\beta$	3-12	2-8

A abundância relativa das unidades S, G e H varia significativamente com o tipo de madeira [28, 30, 32-34]. Na madeira de resinosas, o principal precursor é o álcool coniferílico ( $\geq 95\%$ ) que dá origem a lenhinas do tipo G, enquanto na madeira de folhosas os precursores envolvidos são o álcool coniferílico e o álcool sinapílico que dão origem a lenhinas do tipo G-S [28]. As estruturas com unidades do tipo S são, geralmente, mais reactivas do que as estruturas com unidades do tipo G devido à presença dos dois grupos metoxilo [35]. Nas madeiras, em geral, a proporção das unidades do tipo H provenientes do álcool *p*-cumarílico é muito baixa [20]. A lenhina da madeira de *Eucalyptus globulus* é do tipo S/G com uma proporção de unidades S, G e H variável, nomeadamente entre 82 a 86%, 12 a 16% e 2 a 3%, respectivamente. A razão S/G apresenta valores entre 1,5 e 3, sendo um valor elevado quando comparado com outras espécies de eucalipto. Este parâmetro tem sido relacionado com a maior ou menor facilidade de deslenhificação. Por esta razão, a madeira de *Eucalyptus globulus* sofre facilmente deslenhificação sendo considerada uma boa matéria-prima para a indústria do papel [36-38].



A lenhina contém vários grupos funcionais, como grupos metoxilo, hidroxilo alifáticos, hidroxilos fenólicos, éter, carboxílico e carbonilo [28], variando a sua abundância relativa com o tipo de madeira (Tabela 3) [28, 30, 33, 39, 40]. Os grupos metoxilo estão também presentes nas hemiceluloses, mas 90% destes grupos existentes na madeira pertence à lenhina.

**Tabela 3 - Abundância relativa de vários grupos funcionais na lenhina de madeira de resinosas e folhosas (por 100 unidades de fenilpropano, C<sub>9</sub>) [28].**

Grupo Funcional	Folhosas	Resinosas
Metoxilo	139-158	92-97
OH fenólico	5-10	15-30
OH benzílico	40-50	30-40
Carbonilo	—	10-15

A fórmula empírica da lenhina da madeira de *Eucalyptus globulus*, por unidade de fenilpropano (C<sub>9</sub>), é [C<sub>9</sub>H<sub>8,55</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>1,64</sub>] e as ligações predominantes são as ligações éter β-O-4 (0,56/unidade fenólica (C<sub>6</sub>)) e α-O-4 (0,23/unidade fenólica (C<sub>6</sub>)) [4]. A proporção de estruturas não condensadas/estruturas condensadas é 78/22 e as unidades seringilpropano, envolvidas nas ligações 4-O-5 e ligações carbono-carbono na posição 6 da unidade fenólica, são a principal contribuição para a fracção condensada da lenhina [41]. A deslenhificação, assim como, o branqueamento da madeira de *Eucalyptus globulus* estão relacionadas com o grau de condensação da lenhina e a abundância relativa das estruturas β-O-4. As lenhinas da madeira de *Eucalyptus globulus* apresentam um grau de condensação baixo e um teor de estruturas β-O-4 elevado apresentando, assim, uma maior capacidade de deslenhificação e branqueamento [1].

Os principais grupos funcionais da lenhina da madeira de *Eucalyptus globulus* apresentam valores típicos das lenhinas de outras folhosas, excepto os grupos metoxilo. Estes grupos estão presentes em maior quantidade na madeira de *Eucalyptus globulus* o que está de acordo com a elevada proporção de unidades do tipo S/G referida anteriormente. O número de grupos hidroxilo fenólicos demonstra que a lenhina da

madeira de *Eucalyptus globulus* é constituída por 1/3 de unidades fenólicas livres e 2/3 de unidades eterificadas [20].

## **2.4. Extractáveis**

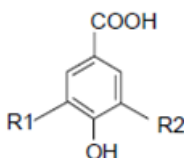
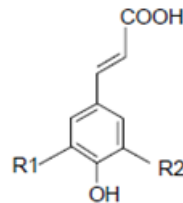
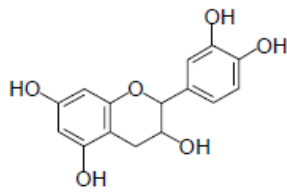
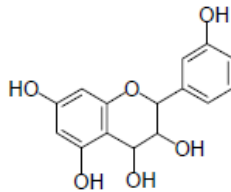
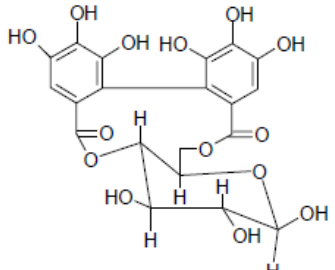
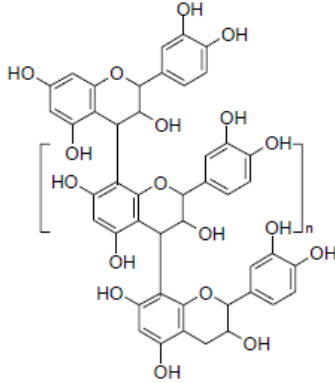
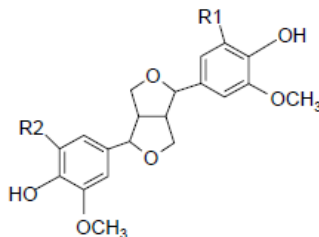
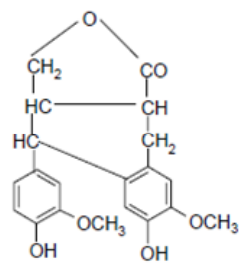
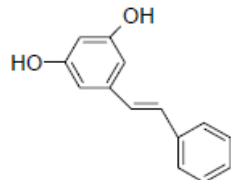
Os extractáveis são compostos orgânicos da madeira e, geralmente, são divididos em compostos fenólicos, terpenos e compostos alifáticos responsáveis por determinadas características da madeira, tal como a cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, entre outros [25]. A composição química dos extractáveis depende de vários factores, como espécie, idade e localização, entre outros. A madeira de resinosas apresenta entre 5 a 8% de extractáveis, enquanto a madeira de folhosa apresenta entre 2 a 4% de extractáveis [25]. Os extractáveis também existem na casca, folhas, flores, frutos e sementes, sendo o seu teor nessas partes quase sempre superior ao encontrado na madeira [25].

A madeira de *Eucalyptus globulus* apresenta teores de extractáveis relativamente elevados entre 2 a 10%. A fracção de extractáveis de baixa polaridade, como as gorduras e ceras é, geralmente, baixa com valores inferiores a 1%; enquanto, a fracção de extractáveis mais polares variam entre 1,5 e 3,5% [6, 42, 43]. Os extractáveis estão presentes em menor quantidade na madeira de *Eucalyptus globulus* do que nas madeiras de outras espécies [44]. Esta diferença é benéfica para a indústria do papel, uma vez que a presença de extractáveis é prejudicial devido ao aumento do consumo dos produtos químicos, baixo rendimento, manchas nas pastas, problemas no branqueamento, entre outros.

### **2.4.1. Compostos fenólicos**

Os compostos fenólicos são responsáveis pela protecção anti-fúngica da madeira, assim como, pela sua coloração natural [3]. Milhares de compostos fenólicos foram identificados, sendo os grupos mais importantes os ácidos fenólicos, os flavonóides, os taninos, os lenhanos e os estilbenos (Tabela 4) [3, 45-48].

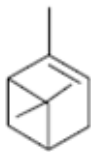
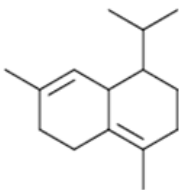
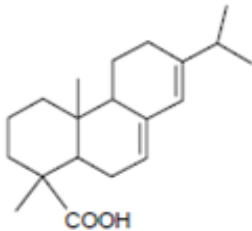
Tabela 4 - Estruturas de alguns compostos fenólicos existentes na madeira [3, 45-48].

Compostos	Estrutura	
Ácidos fenólicos	 <p>ácido vanílico: R1 = H e R2 = OCH<sub>3</sub>            ácido siríngico: R1 = R2 = OCH<sub>3</sub>            ácido gálico: R1 = R2 = OH</p>	 <p>ácido <i>p</i>-cumárico R1 = R2 = H            ácido cafeico R1 = H, R2 = OH            ácido ferúlico R1 = H, R2 = OCH<sub>3</sub>            ácido sinápico R1 = R2 = OCH<sub>3</sub></p>
	 <p>catequina</p>	 <p>leucoantocianidina</p>
Taninos	 <p>tanino hidrolisável (elagitanino)</p>	 <p>tanino condensado (n = 0, 1, 2, ...)</p>
Lenhanos	 <p>pinoresinol: R1 = R2 = H            seringaresinol: R1 = R2 = OCH<sub>3</sub></p>	 <p>conidendrina</p>
Estibelnos	 <p>pinosilvina</p>	

## 2.4.2. Terpenos

Os terpenos são, geralmente, responsáveis pelo odor das madeiras e quimicamente derivam de duas ou mais moléculas de isopreno (2-metil-1,3-butadieno,  $C_5H_8$ ) [45]. Estes compostos podem ser divididos em monoterpenos ( $n = 2$ ), sesquiterpenos ( $n = 3$ ), diterpenos ( $n = 4$ ), triterpenos ( $n = 6$ ), tetraterpenos ( $n = 8$ ) e politerpenos ( $n > 8$ ) de acordo com o número de unidades de isopreno ( $n$ ) que os constitui (Tabela 5) [3, 49].

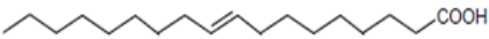
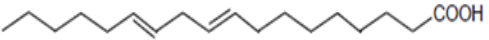
**Tabela 5 - Estruturas de alguns terpenos existentes na madeira [23].**

Nome	Nº de unidades	Estrutura
Monoterpenos	2	 $\alpha$ -pineno
Sesquiterpenos	3	 $\delta$ -cadineno
Diterpenos	4	 ácido abiético

### 2.4.3. Compostos alifáticos

Os compostos alifáticos englobam uma grande variedade de estruturas, tais como açúcares, alcanos, álcoois, ácidos gordos saturados e insaturados, ceras e gorduras (Tabela 6). Os alcanos e os álcoois existem em quantidades muito pequenas na madeira, assim como os açúcares que podem existir na forma de monossacarídeos (glucose e frutose) ou dissacarídeos (sacarose). Os ésteres mais importantes são as gorduras, os ésteres de glicerol, seguidos pelos ésteres de álcoois vulgarmente conhecidos como ceras. Existem ainda ácidos gordos que podem ser saturados ou insaturados (ácido linoléico e oléico) [25].

**Tabela 6 - Estruturas de alguns compostos alifáticos existentes na madeira [23].**

Compostos	Estrutura	
Alcanos	$H_3C-(CH_2)_n-CH_3$	n = 8-30
Álcoois	$H_3C-(CH_2)_n-CH_2OH$	n = 16-22
Ácidos gordos saturados	$H_3C-(CH_2)_n-COOH$	n = 10-24
Ácidos gordos insaturados		ácido oléico
		ácido linoléico
Gorduras (ésteres de glicerol)	$  \begin{array}{c}  CH_2-OR \\    \\  CH-OR' \\    \\  CH_2-OR''  \end{array}  $	R, R' e R'' = ácido gordo
Ceras (ésteres de álcoois)	$H_3C-(CH_2)_n-OR$	R = ácido gordo

### 2.5. Cinzas

As cinzas são compostos inorgânicos da madeira que constituem a parte mineral das mesmas. Estes compostos consistem em sais de sódio, potássio e cálcio com os

correspondentes aniões de carbonato, fosfato, silicato, sulfato e cloreto, entre outros que permanecem após a combustão da madeira [23]. A composição química das cinzas varia com as condições ambientais sob as quais a árvore cresce e também com a localização do mineral na árvore. As madeiras com um clima moderado contêm 0,2 a 0,9% de cinzas, enquanto as madeiras com um clima tropical podem conter até 5% de cinzas [25]. As cinzas são encontrados na madeira apenas em quantidades vestigiais, no entanto são essenciais para a vida da árvore e podem ter influência nas propriedades e na qualidade de processamento da madeira [25].

### **3. Processos de produção de pasta de papel**

A madeira é a matéria-prima utilizada nas fábricas para a produção de papel, sendo constituída por fibras de celulose que estão ligadas entre si pela lenhina que actua como agente aglutinante. O objectivo fundamental da indústria do papel é a eliminação da lenhina da madeira, assim como, a individualização das fibras de celulose para utilização posterior no fabrico do papel. O processo de produção de pasta de papel [20, 50] tem início com a remoção da casca da árvore através da passagem desta por um descascador. Em seguida, a madeira é cortada num picador em pequenos cavacos com tamanho e forma adequados. Os cavacos são, então, colocados em digestores nos quais ocorre a deslenhificação ou cozimento da celulose. No cozimento ocorre a remoção de grande parte dos materiais não celulósicos, principalmente da lenhina (90 a 95%). Durante o cozimento ocorre a formação de uma pasta designada por pasta crua contendo 1 a 5% de lenhina residual, assim como, de um licor designado por licor de cozimento. Em seguida, a pasta crua é lavada de modo a remover a lenhina e os produtos químicos usados durante o cozimento com a finalidade de purificar as fibras de celulose. Por sua vez, o licor de cozimento é concentrado por evaporação de modo a ser retirada o máximo de água possível e conduzido para uma caldeira de recuperação com o propósito de recuperar os produtos químicos, gerar vapor de água e evitar a poluição dos recursos hídricos. No entanto, a pasta lavada apresenta ainda uma cor castanha, podendo ser branqueada ou não, dependendo do tipo de aplicação. A pasta lavada branqueada é utilizada na produção de papéis de alta qualidade, ao contrário da pasta lavada não branqueada. O branqueamento

tem como finalidade descolorir e/ou eliminar os materiais corantes não celulósicos, como lenhina residual e compostos cromóforos, de forma a tornar a pasta branca. Após o branqueamento ou não da pasta, esta é seca, prensada e disposta em fardos pronta a ser usada.

Na produção de pasta de papel podem ser utilizados processos que envolvem uma acção física (processos mecânicos), uma acção química (processos químicos) ou uma combinação entre os dois tipos de acção (semi-químico e químico-mecânico) (Tabela 7) [51-53]. Nos processos químicos, ao contrário dos processos mecânicos, a remoção da lenhina é acompanhada pela degradação e dissolução de uma parte das hemiceluloses e celulose. Por esta razão, os processos químicos possuem um rendimento menor (35 a 65%) do que os processos mecânicos (93 a 97%). Nos processos semi-químicos e químico-mecânicos é necessário realizar primeiro um tratamento químico suave, no qual é adicionado reagentes químicos em baixas percentagens, seguido de um tratamento mecânico. O tratamento químico é mais forte nos processos semi-químicos do que nos processos químico-mecânicos, mas mais fraco do que nos processos químicos.

**Tabela 7 - Processos de produção de pasta de papel [53].**

<b>Processos</b>	<b>Rendimento (%)</b>
Químico	35-65
Semi-químico	70-85
Químico-mecânico	85-95
Mecânico	93-97

### **3.1. Processos químicos**

Os processos químicos [52, 53] podem ser classificados em alcalino ou ácido conforme o tipo de reagentes utilizados na deslenhificação ou cozimento da madeira. O cozimento Kraft é o processo alcalino mais utilizado com o propósito de dissolver a lenhina com a preservação da resistência das fibras. A pasta obtida apresenta, assim, uma

boa resistência físico-mecânica. Neste processo químico, a madeira é tratada com hidróxido de sódio e sulfureto de sódio, geralmente, a temperaturas e pressões elevadas para facilitar a acção do agente de deslenhificação. As aplicações principais da pasta obtida pelo cozimento Kraft são no fabrico de papéis muito resistentes para embalagens a papéis finos para escrita e impressão. Os processos ácidos dependem do pH do licor de cozimento, podendo ser divididos em sulfito ácido ( $1 < \text{pH} < 2$ ), bissulfito ( $3 < \text{pH} < 5$ ) e sulfito neutro ( $6 < \text{pH} < 9$ ) [54]. O cozimento ao sulfito ácido é o processo químico mais comum, no qual o licor de cozimento consiste numa solução bissulfito de sódio, amónia, cálcio ou magnésio com um excesso de ácido sulfuroso. Uma das aplicações fundamentais da pasta obtida por estes processos é a sua utilização no fabrico de papéis impermeáveis, tipo pergaminho. A Tabela 8 apresenta as condições experimentais dos vários processos químicos de produção de pasta de papel.

**Tabela 8 - Processos químicos de produção de pasta de papel [53].**

	<b>Kraft</b>	<b>Sulfito Ácido</b>	<b>Bissulfito</b>	<b>Sulfito Neutro</b>
<b>pH do licor de cozimento</b>	9-13	1-2	3-5	6-9
<b>Bases alternativas</b>	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ ou $\text{NH}_4^+$	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ ou $\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$ ou $\text{NH}_4^+$
<b>Reagentes activos</b>	$\text{SO}_3^{2-}$ e $\text{OH}^-$	$\text{HSO}_3^-$ e $\text{H}^+$	$\text{HSO}_3^-$ e $\text{H}^+$	$\text{HSO}_3^-$ e $\text{SO}_3^{2-}$
<b>Temperatura de cozimento (°C)</b>	160-180	125-145	150-170	160-180
<b>Tempo de cozimento (h)</b>	3-5	3-7	1-3	0,25-3
<b>Rendimento (%)</b>	45-60	45-55	50-65	75-90

### **3.1.1. Cozimento ao sulfito ácido**

O cozimento ao sulfito ácido é um processo químico que foi desenvolvido em 1867 pelo químico americano Benjamim Tilghmann, tendo dominado de forma absoluta durante

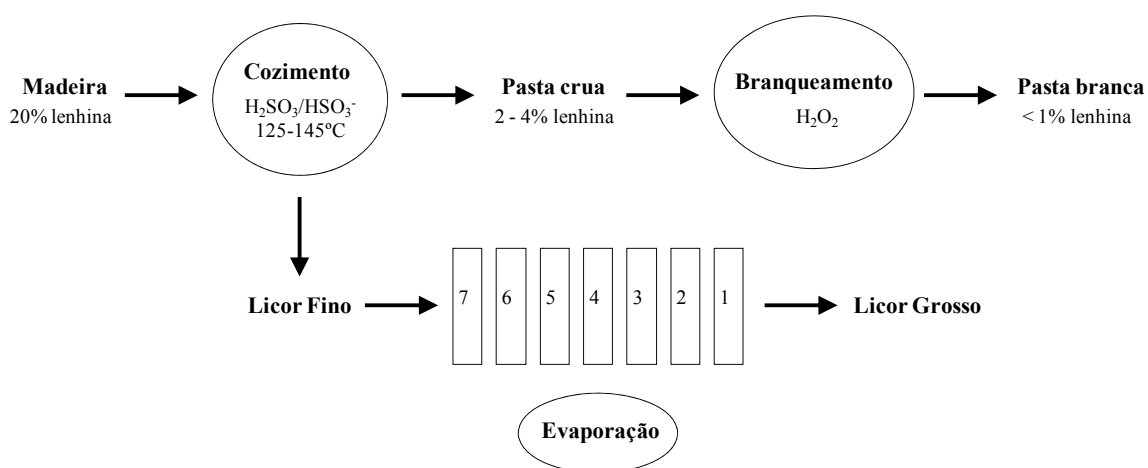


aproximadamente 100 anos o processo de produção de pasta de papel [52, 53, 55]. Este processo com base de cálcio foi o método dominante e devido aos preços muito baixos do calcário e do enxofre não havia motivos, a nível económico, para recuperar os reagentes químicos utilizados durante o cozimento. No entanto, esta situação teve um grande impacto a nível ambiental. Em 1955 surgiram novos processos com a finalidade de substituir a base de cálcio por outras bases como o sódio, amónia e magnésio de forma a possibilitar a recuperação simultânea de energia e dos reagentes químicos utilizados durante o processo de produção de pasta de papel. Por volta de 1960, surgiram algumas pressões a nível ambiental que impunham às indústrias do papel queimarem ou tratarem os seus efluentes sob sanção de terem de parar a sua produção. A produção de pasta de papel pelo método ao sulfito ácido diminuiu drasticamente de 20 milhões de toneladas nos anos 80 [56] para 7 milhões de toneladas hoje em dia [57]. No entanto, este método continua a ser um dos processos de produção de pasta de papel mais importante, uma vez que permite produzir pastas de papel com características específicas para aplicações especiais como jornais, lenços de papel e papéis à prova de gordura [52].

O cozimento ao sulfito ácido apresenta inúmeras vantagens em relação ao cozimento Kraft, tais como menor consumo de matéria-prima (madeira), baixo custo dos produtos químicos usados no cozimento, elevada brancura da pasta crua permitindo a utilização directa da pasta sem necessidade de ser branqueada, facilidade em branquear a pasta crua e menor porosidade das folhas de papel conseguindo reter uma maior quantidade de água [51]. No entanto, cozimento ao sulfito ácido também apresenta algumas desvantagens como maiores períodos de cozimento, menor resistência mecânica das pastas obtidas e maior dificuldade em recuperar os químicos usados devido ao elevado custo dos equipamentos envolvidos no processo de cozimento, assim como, da sua manutenção [39, 54]. A principal desvantagem do cozimento ao sulfito ácido é a limitação da utilização de algumas matérias-primas [52, 54, 57]. As madeiras mais utilizadas neste processo são as que apresentam um baixo teor de extractáveis de modo a evitar a ocorrência de reacções de laterais que retardam ou inibem o cozimento. Em condições ácidas, os extractáveis reagem com a lenhina reticulando e bloqueando muitos dos locais reactivos normalmente disponíveis para a sulfonação formando um polímero de elevado peso molecular insolúvel.

### 3.1.1.1. Descrição do cozimento ao sulfito ácido

O cozimento ao sulfito ácido é um processo de produção de pasta de papel que usa uma mistura de ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) e ião bissulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ) na forma de sódio ( $\text{Na}^+$ ), amónia ( $\text{NH}_4^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ou magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) (Figura 6) [51, 54]. Este processo tem início com a impregnação das aparas no digestor e consiste na imersão das mesmas no licor de cozimento. Um dos pré-requisitos fundamentais para um cozimento satisfatório é uma boa impregnação das aparas [53]. Esta etapa envolve a penetração do licor de cozimento nas cavidades da madeira, assim como, a difusão e a dissolução dos produtos químicos do licor de cozimento. Geralmente, o cozimento ao sulfito ácido tem início com temperatura baixa ( $70\text{-}80^\circ\text{C}$ ) ocorrendo um aumento lento da mesma até ser atingida um valor máximo ( $125\text{-}145^\circ\text{C}$ ). O tempo de cozimento é normalmente definido em função do grau de deslenhificação desejado.



**Figura 6 - Produção de pasta de papel por cozimento ao sulfito ácido.**

No cozimento ao sulfito ácido, a lenhina é degradada e dissolvida, sendo eliminada na forma de sais de ácido lenhosulfônico que são solúveis no licor de cozimento. Durante este processo, ocorre também degradação e dissolução de uma parte das hemiceluloses e celulose dependendo da selectividade deste processo [53]. A selectividade do cozimento ao sulfito ácido é traduzida pela razão entre a lenhina e os polissacarídeos removidos, isto é,

uma selectividade elevada implica que apenas uma pequena quantidade de polissacarídeos foi eliminada.

As condições usadas durante o cozimento ao sulfito ácido devem ser bem controladas, uma vez que o tipo e/ou qualidade da pasta de papel, assim como, os sub-produtos obtidos dependem das mesmas. O valor do pH do licor de cozimento varia entre 1 e 2 dependendo da base usada (sódio, amónia, cálcio e magnésio) e da sua solubilidade [20, 58]. A utilização de temperaturas máximas relativamente baixas (125-145°C) e um longo tempo de cozimento (3-7 h) têm como finalidade evitar a ocorrência de reacções indesejadas como a condensação da lenhina e dos seus fragmentos produzidos durante o cozimento. Outro tipo de reacções indesejadas é a hidrólise ácida dos polissacarídeos que resulta na diminuição do rendimento e da força das fibras.

#### **3.1.1.2. Bases usadas no cozimento ao sulfito ácido**

No cozimento ao sulfito ácido as bases usadas podem ser de sódio, amónia, cálcio e magnésio. As bases monovalentes (sódio e amónia) apresentam várias vantagens em relação às bases bivalentes (cálcio e magnésio), tais como a solubilidade em toda a gama de pH e maior velocidade de deslenhificação, especialmente no caso da base de amónia [51, 52, 57]. No entanto, a sua utilização é limitada devido a algumas falhas na recuperação dos químicos inorgânicos. A Tabela 9 apresenta algumas características importantes das bases usadas durante o cozimento ao sulfito ácido. A base de cálcio foi a única base usada durante muito tempo no cozimento ao sulfito ácido que devido ao seu baixo custo não havia necessidade de ser recuperada. No entanto, a introdução de bases solúveis mais caras como as bases de magnésio, sódio ou amónia em conjunto com mais restrições a nível ambiental estimularam o desenvolvimento de vários métodos para a recuperação da base e do enxofre. Actualmente, a base mais usada durante o cozimento ao sulfito ácido é a base de magnésio. No licor de cozimento de cálcio [52, 53], os químicos inorgânicos não são recuperados visto que a sua recuperação é complexa e economicamente pouco rentável. No final da queima do licor é obtida uma mistura de sulfato de cálcio, carbonato de cálcio e óxido de cálcio. Os gases resultantes da queima do licor são problemáticos devido ao elevado teor de dióxido de enxofre. No licor de

cozimento de magnésio [52, 53], os químicos inorgânicos são recuperados de forma simples. A base é completamente recuperada na forma de óxido de magnésio e o enxofre é removido na forma de dióxido de enxofre, o qual é absorvido pelos gases de combustão. No licor de cozimento de sódio [52, 53], os químicos inorgânicos são recuperados e a mistura obtida após a queima do licor é constituída por sulfureto de sódio e carbonato de sódio. No entanto, a eliminação completa do sulfureto de sódio e a sua conversão em produtos químicos puros é problemática. Os produtos químicos utilizados no cozimento devem ser extremamente puros, uma vez que a presença de outros compostos de enxofre são prejudiciais para a produção de pasta de papel. Parte do enxofre é removida na forma de dióxido de enxofre, o qual pode ser absorvido pelo carbonato de sódio resultante da queima do licor. No licor de cozimento de amónia [52, 53] não existe uma solução economicamente viável para recuperar os químicos inorgânicos, uma vez que durante a queima do licor a base é convertida em nitrogénio e água. O enxofre é removido pelos gases de combustão na forma de dióxido de enxofre, o qual pode ser parcialmente absorvido numa solução de amónia.

**Tabela 9 - Comparação entre as bases usadas no cozimento ao sulfito ácido [51, 52].**

	<b>Cálcio</b>	<b>Magnésio</b>	<b>Amónia</b>	<b>Sódio</b>
<b>Sistema de absorção do SO<sub>2</sub></b>	Complexo	Relativamente simples	Simples	Simples
<b>Gama de pH no cozimento</b>	< 2	< 5	0 a 14	0 a 14
<b>Velocidade de cozimento</b>	Intermédia	Intermédia	Rápida	Lenta
<b>Formação de incrustações</b>	Elevada	Moderada	Baixa	Baixa
<b>Incineração do licor de cozimento</b>	Difícil, não há recuperação da base, nem do SO <sub>2</sub>	Simples, há recuperação da base e do SO <sub>2</sub>	Simples, mas não há recuperação da base	Complexa, há recuperação da base e do SO <sub>2</sub>

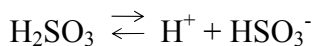
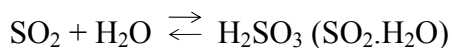
### **3.1.1.3. Variáveis que afectam o cozimento ao sulfito ácido**

O cozimento ao sulfito ácido depende de várias variáveis como o tipo de madeira, a espessura e a dimensão das aparas, a base usada, as condições de cozimento como a temperatura, a pressão, o tempo e o pH, entre outros [52, 59, 60]. O tipo de madeira utilizada deve possuir um baixo teor de extractáveis de modo a evitar a ocorrência de reacções de laterais (capítulo 3.1.1.8). A espessura e dimensão das aparas influencia a etapa de impregnação que consiste na imersão total das aparas no licor de cozimento (capítulo 3.1.1.1). A escolha da base (sódio, amónia, cálcio e magnésio) depende do método ao sulfito pretendido (Tabela 8). O aumento da temperatura de cozimento aumenta o pH, assim como, a velocidade de dissolução da lenhina e a velocidade de degradação da celulose. A temperatura máxima de cozimento depende do tipo de pasta pretendida: quando o cozimento é realizado a temperaturas baixas a pasta obtida apresenta uma resistência elevada com um alto teor de hemicelulose podendo ser utilizada para papéis impermeáveis tipo pergaminho [52]. No entanto, quando o cozimento é realizado a temperaturas elevadas a pasta obtida pode ser usada como matéria-prima para vários derivados de celulose, como o acetato de celulose, devido ao baixo teor de hemiceluloses [52].

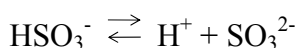
### **3.1.1.4. Licor de cozimento ao sulfito ácido**

O licor de cozimento ao sulfito ácido é composto por uma mistura de ácido sulfuroso livre e ácido sulfuroso combinado na forma de ião bissulfito. A preparação do licor de cozimento ocorre através da queima de enxofre (S) para a produção de dióxido de enxofre no estado gasoso ( $\text{SO}_2$ ). A quantidade de oxigénio utilizada, assim como, o arrefecimento do dióxido de enxofre formado devem ser bem controlados de modo a evitar a conversão do dióxido de enxofre em trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ). O trióxido de enxofre quando dissolvido em água produz ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) que é prejudicial não só por provocar uma maior corrosão do equipamento, como também por comprometer a qualidade do licor de cozimento devido à formação de sulfato. O ácido sulfúrico promove ainda a hidrólise da

celulose sem contribuir para a sua deslenhificação [51]. O dióxido de enxofre formado é, em seguida, dissolvido em água apresentando os seguintes equilíbrios:

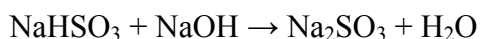
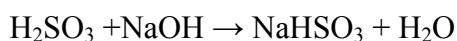
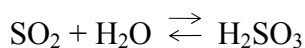


$$\text{onde, } K_1 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2] \times [\text{H}_2\text{SO}_3]} \text{ e } \text{p}K_1 = 1,8 \text{ a } 25^\circ\text{C} [57]$$



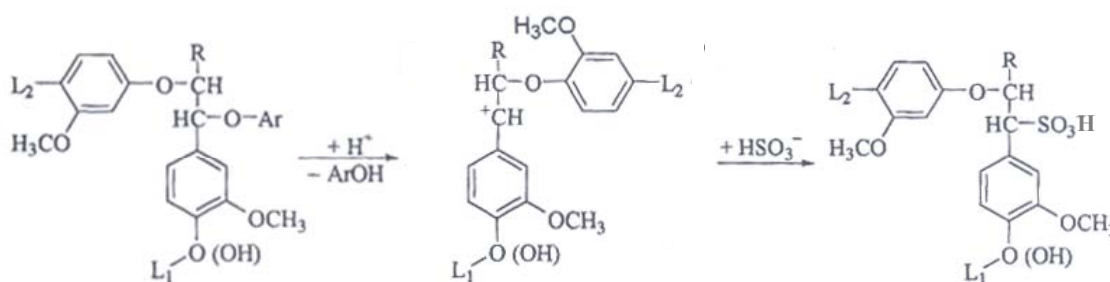
$$\text{onde, } K_2 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \text{ e } \text{p}K_2 = 6,8 \text{ a } 25^\circ\text{C} [57]$$

As concentrações de dióxido de enxofre, ião bissulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ) e ião sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) dependem do valor de pH do licor de cozimento, assim como, da temperatura de cozimento. O valor de  $K_1$  diminui com o aumento da temperatura; enquanto, o valor do pH aumenta com o aumento da temperatura [53, 57]. O ácido sulfuroso reage, por sua vez, com os contra-íons sob a forma de sais de hidróxido ou carbonato após a adição da base ao sistema dióxido de enxofre/água com formação de iões bissulfito e, posteriormente, de iões sulfito:



### 3.1.1.5. Reacções da lenhina no cozimento ao sulfito ácido

No cozimento ao sulfito ácido, a lenhina pode ser dissolvida por sulfonação, hidrólise e condensação [53, 57, 61-63]. A sulfonação é a reacção principal que consiste na formação de grupos ácidos sulfónicos na lenhina devido à introdução de um ião bissulfito no  $C_\alpha$ , o qual torna a lenhina solúvel em água. Nesta reacção, a ligação éter benzílico do fragmento da lenhina é protonada originando o ião benzilo que é atacado pelo nucleófilo  $\text{HSO}_3^-$  (iões bissulfito presentes no licor de cozimento) resultando na formação do fragmento da lenhina sulfonada (Figura 7). A lenhina é sulfonada na posição  $\alpha$  da cadeia lateral nas unidades fenólicas e não fenólicas. Durante a sulfonação, 4 a 8% de enxofre é incorporado nas moléculas de lenhina [64, 65], essencialmente, na forma de grupos sulfonatos. Estes grupos são responsáveis pela solubilidade da lenhina e por prevenir a sua recondensação que resulta na redeposição da lenhina nas fibras prejudicando o processo de cozimento [61]. A hidrólise consiste na quebra das ligações éter (ligações  $\alpha\text{-O-R}$ ) entre as unidades de fenilpropano com diminuição do peso molecular e formação de novos grupos hidroxilos fenólicos livres (Figura 7). As duas reacções aumentam a hidrofilidade e a solubilidade da lenhina. As condições do cozimento ao sulfito ácido são mais favoráveis à sulfonação, sendo esta reacção mais rápida do que a hidrólise [66, 67].



**Figura 7 - Reacção de hidrólise e sulfonação na lenhina durante o cozimento ao sulfito ácido,  $L_1 = \text{H}$  ou moléculas de lenhina e  $L_2 =$  moléculas de lenhina [68].**

A Figura 8 mostra as reacções de diferentes unidades de lenhina durante o cozimento ao sulfito ácido. A condensação compete com a sulfonação pelos sítios reactivos da lenhina através da formação de novas ligações carbono-carbono estáveis [53, 57, 68]. A

probabilidade destas reacções ocorrerem aumenta com o aumento da acidez do licor de cozimento e diminui com a concentração dos iões bissulfitos. As novas ligações carbono-carbono são formadas quando os iões benzílicos reagem com o nucleófilo fraco no C-1 e C-6 de outras unidades de fenilpropano (Figura 9). As reacções de condensação provocam um aumento do peso molecular e uma diminuição da hidrofilicidade, retardando ou inibindo a deslenhificação da lenhina.

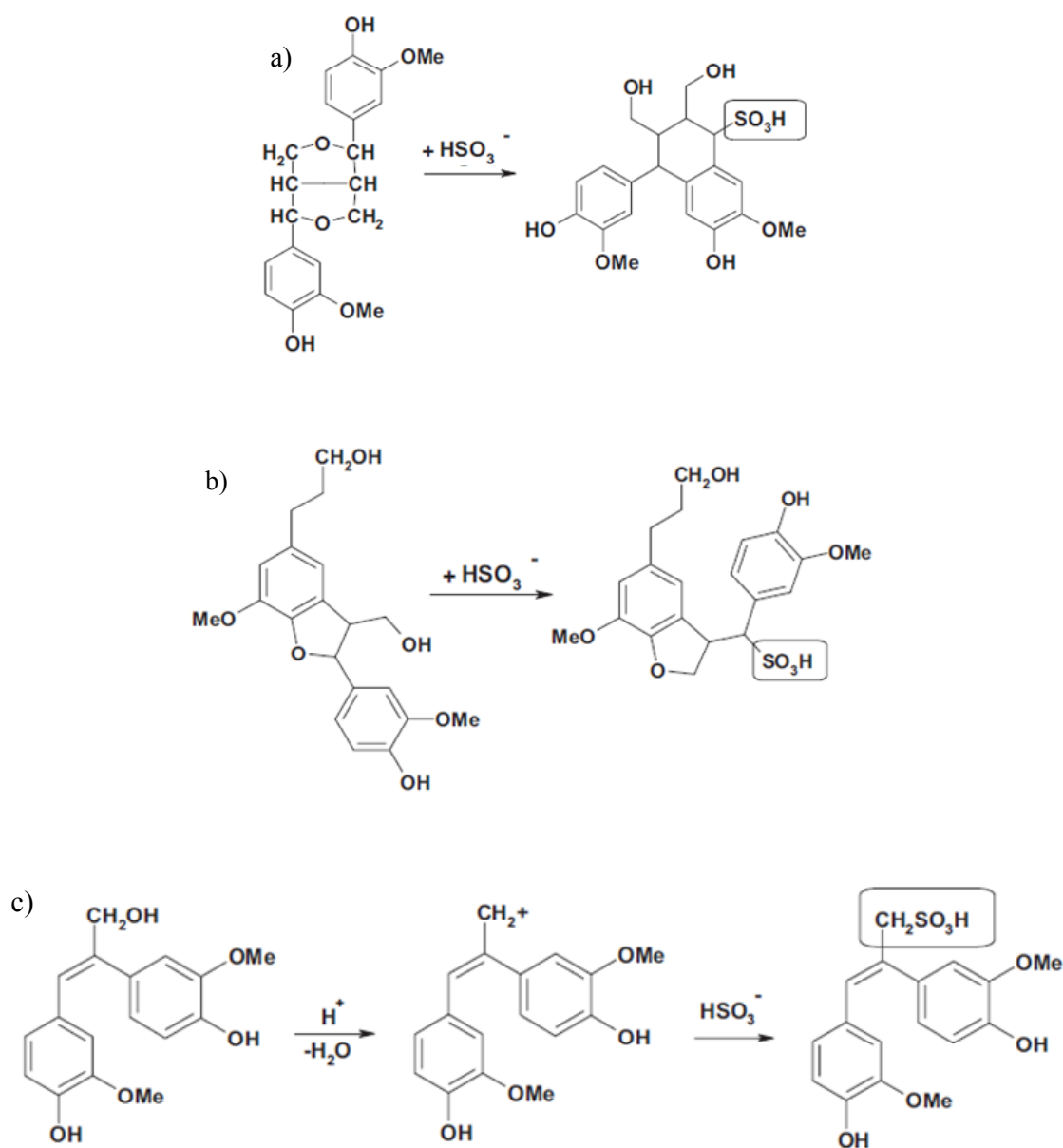


Figura 8 - Reacções de: (a) pinoresinol (tipo  $\beta\beta$ ), (b) fenilcumarana fenólica (tipo  $\beta$ -5) e (c) estilbeno durante o cozimento ao sulfito ácido (tipo  $\beta$ -1) [57].



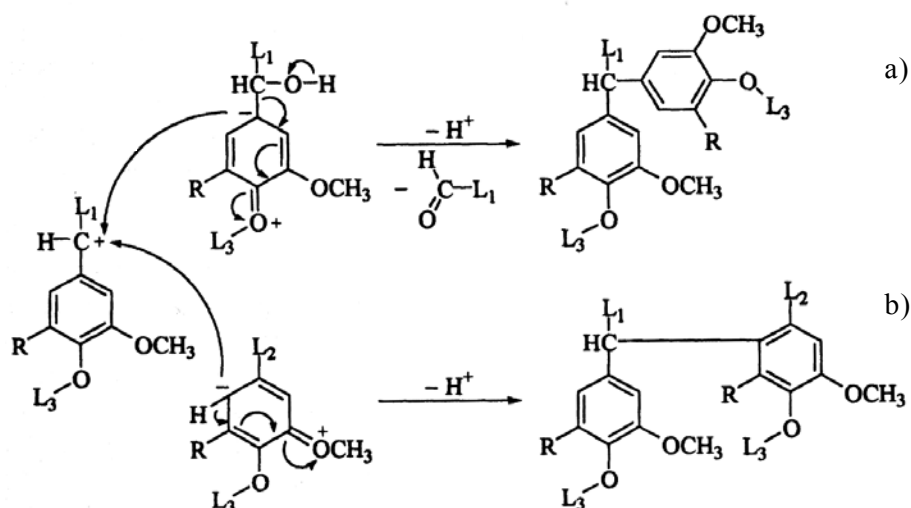
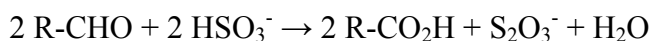


Figura 9 - Reacção de condensação durante o cozimento ao sulfito ácido: (a) C-1 e (b) C-6, R = H,  $OCH_3$  ou moléculas de lenhina e  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  = moléculas de lenhina [68].

### 3.1.1.6. Reacções dos polissacarídeos no cozimento ao sulfito ácido

No cozimento ao sulfito ácido, as ligações glicosídicas dos polissacarídeos clivam por hidrólise ácida provocando a sua despolimerização [53, 61]. As hemiceluloses são mais facilmente degradadas, devido à sua estrutura amorfa e baixo grau de polimerização. A degradação da celulose ocorre em menor extensão, uma vez que apresenta uma estrutura cristalina. A hidrólise ácida das ligações glicosídicas tem início com a adição rápida de um protão ao átomo de oxigénio do grupo metoxilo seguida por uma quebra lenta do ião de carbono cíclico, o qual adopta uma conformação de meia-cadeia. Após a adição rápida de água ocorre a formação do açúcar livre (Figura 10). A hidrólise ácida resulta na perda de polissacarídeos, principalmente, de hemiceluloses de baixo peso molecular.

Os fragmentos das hemiceluloses despolimerizadas são dissolvidos no licor de cozimento e são gradualmente hidrolisados a monossacarídeos. Os fragmentos de açúcar hidrolisados e solúveis não são completamente estáveis nas condições utilizadas durante o cozimento ao sulfito ácido. Uma pequena percentagem de monossacarídeos ( $R-CHO$ ), 10 a 20%, é oxidada a ácidos aldónicos pelos iões bissulfitos presentes no licor de cozimento. Esta reacção é importante devido à formação do ião tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ):



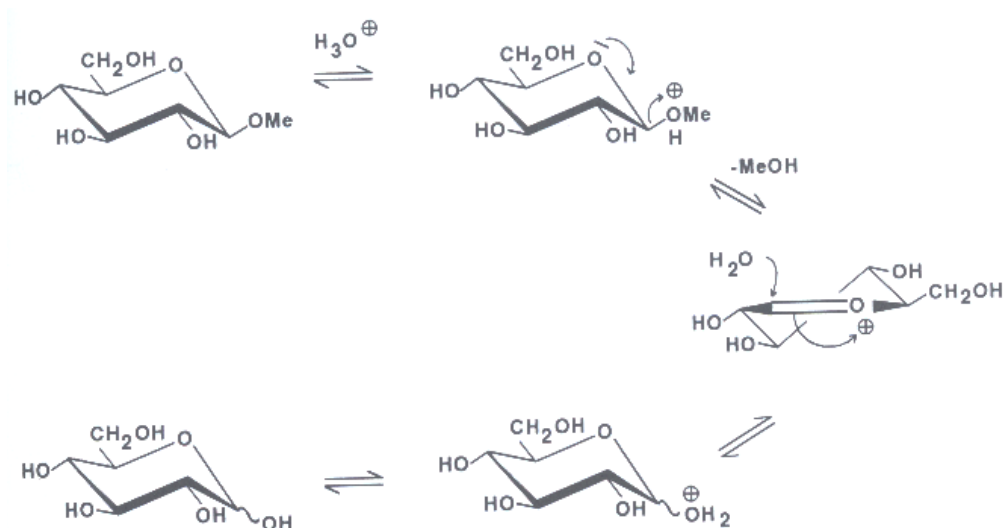


Figura 10 - Reacção de hidrólise ácida do polissacarídeo  $\beta$ -D-glucopiranoside em D-glucose [53].

### 3.1.1.7. Reacções dos extractáveis no cozimento ao sulfito ácido

No cozimento ao sulfito ácido [53], os ésteres dos ácidos gordos são saponificados e alguns dos componentes das resinas podem também ser sulfonados resultando num aumento da hidrofilidade e da solubilidade. Durante este processo, os terpenos e flavnóides são parcialmente dehidrogenados (Figura 11).

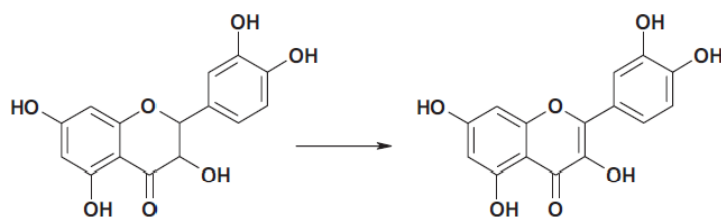
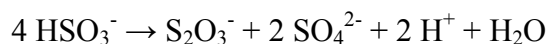


Figura 11 - Reacção de dehidrogenação de um flavnóide durante o cozimento ao sulfito ácido [57].

### 3.1.1.8. Reacções laterais no cozimento ao sulfito ácido

Uma parte considerável dos iões bissulfito presentes no licor de cozimento é consumida noutro tipo de reacções, sem ser nas reacções de sulfonação da lenhina [53]. Na

ausência da madeira, o dióxido de enxofre é decomposto a temperaturas elevadas com formação do ião tiosulfato:



Quando o ião tiosulfato atinge uma concentração crítica, o enxofre precipita e a acidez do meio aumenta rapidamente. O ião tiosulfato pode também ser formado através da oxidação dos monossacarídeos a ácidos aldônicos pelos iões bissulfitos presentes no licor de cozimento (capítulo 3.1.1.6).

### 3.1.1.9. Composição do licor após cozimento ao sulfito ácido

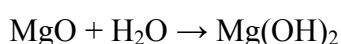
A composição do licor depende das condições de cozimento, assim como, da composição dos produtos químicos utilizados durante o cozimento. O licor formado durante o cozimento ao sulfito ácido [53, 69] é constituído, essencialmente, por lenhosulfonatos e hemiceluloses. No entanto, existem ainda pequenas quantidades de ácido acético, formaldeído, furfural, entre outros. A maior parte dos açúcares presentes no licor podem ser encontrados na forma de monossacarídeos (Tabela 10).

**Tabela 10 - Composição típica do licor após cozimento ao sulfito ácido da madeira de folhosas [53].**

Componentes	% em peso	% em açúcares
Lenhosulfonatos	55	—
Hemiceluloses	28	—
Arabinose	—	4
Xilose	—	22
Manose	—	43
Galactose	—	17
Glucose	—	14
Extractáveis	4	—
Outros compostos	13	—

### **3.1.1.10. Recuperação do licor de cozimento ao sulfito ácido**

A recuperação do licor de cozimento é muito importante em termos económicos e ambientais, uma vez que diminui o custo da produção de pasta de papel e evita a poluição dos recursos hídricos, respectivamente. O sistema de recuperação do licor de cozimento depende do tipo de base usada (capítulo 3.1.1.2). As bases de magnésio e sódio podem e devem ser recuperadas devido aos seus elevados custos; enquanto, a recuperação das bases de cálcio e amónia não é viável. O sistema de recuperação do licor de cozimento ao sulfito ácido pode ser dividido em seis etapas: lavagem da pasta, concentração do licor de cozimento (licor fino), queima do licor de cozimento (licor grosso), recuperação da energia libertada durante a combustão do licor de cozimento, regeneração dos produtos químicos utilizados no cozimento e recuperação dos sub-produtos [51, 52]. Por exemplo, no sistema de recuperação de base de magnésio o licor de cozimento é queimado a 1350°C ocorrendo formação de óxido de magnésio (MgO) e dióxido de enxofre. O óxido de magnésio é, em seguida, transferido para um tanque de lavagem para dissolver os sais de cálcio, sódio e potássio presentes na madeira (contaminantes). Estes sais são filtrados e o óxido de magnésio é conduzido para outro tanque onde vai ser convertido em hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) que, em seguida, vai ser convertido em bissulfito de magnésio (Mg(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) através da absorção de dióxido de enxofre. As reacções envolvidas no sistema de recuperação do licor de cozimento de magnésio são:



O licor de cozimento [53, 70] contém sólidos orgânicos resultantes da degradação e dissolução dos componentes da madeira, assim como, compostos inorgânicos (base e enxofre). O teor de sólidos no licor de cozimento varia entre 11 e 17%, diminuindo para 10 a 15% após lavagem. No entanto, antes da queima o licor de cozimento é concentrado em múltiplos evaporadores ficando com um teor de sólidos entre 50 e 65%. Os sólidos orgânicos podem ser usados numa grande variedade de produtos, sendo a maior parte queimados para produzir vapor e energia eléctrica (Tabela 11). Actualmente, as fábricas de

produção de papel são auto-suficientes em termos de energia eléctrica, sendo vantajoso em termos económicos e ambientais.

**Tabela 11 - Algumas aplicações dos sub-produtos principais obtidos no cozimento ao sulfito ácido [53, 71].**

Sub-produtos	kg/t de pasta	Aplicações
Lenhosulfonatos	400-500	Construção civil
		Indústria petrolífera
		Indústria farmacêutica
		Indústria química
Açúcares e ácidos aldónicos	300-450	Indústria química
		Indústria alimentar
Ácido acético	30-80	Indústria química
		Indústria alimentar
Furfural	10-15	Indústria do plástico
		Indústria de verniz

## 4. Lenhosulfonatos

Os lenhosulfonatos são os sub-produtos principais obtidos durante a produção de pasta de papel pelo método ao sulfito ácido (Tabela 11). Estes compostos são polímeros aniónicos complexos que resultam da sulfonação da lenhina cuja principal vantagem é tornar a lenhina solúvel em água sendo, assim, separada da fracção insolúvel da celulose. Os lenhosulfonatos são solúveis em água e insolúveis na maior parte dos solventes orgânicos comuns [58, 72].

A Tabela 12 mostra algumas propriedades dos lenhosulfonatos [64, 73]. O peso molecular dos lenhosulfonatos apresenta uma gama muito ampla e, consequentemente, uma polidispersidade muito elevada ( $M_w/M_n > 7$ ) [64, 69, 74]. As propriedades dos lenhosulfonatos dependem de vários factores, por exemplo do tipo de madeira (folhosas e resinosas). Os lenhosulfonatos da madeira de folhosas possuem um peso molecular menor do que os lenhosulfonatos da madeira de resinosas [73].

**Tabela 12 - Propriedades dos lenhosulfonatos [58, 64, 73].**

<b>Análise elementar</b>	<b>%</b>
C	53,0
H	5,4
S	6,5
<b>Contaminantes</b>	Diversos produtos de degradação, como açúcares
<b>Grupos funcionais</b>	<b>%</b>
OH fenólicos	1,9
OH alifáticos	7,5
HSO <sub>3</sub>	16,0
OCH <sub>3</sub>	12,5
<b>Grau de sulfonação</b>	0,20 a 0,59 HSO <sub>3</sub> /C <sub>9</sub>
<b>Solubilidade</b>	Água
<b>Peso molecular (Da)</b>	< 1.000-150.000 >
<b>Ligação principal entre as várias unidades</b>	Ligação éter β-O-4

## **4.1. Propriedades e aplicações e dos lenhosulfonatos**

Os lenhosulfonatos são considerados uma matéria-prima abundante, barata e fácil de obter com aplicações em diversas áreas devido a dependerem do processo utilizado na recuperação, modificação ou purificação dos mesmos. Estes compostos têm sido utilizados como dispersantes em tintas, pesticidas e inseticidas, como agentes para melhorar a viscosidade dos lodos na perfuração dos poços de petróleo, como agentes aglomerantes ou de flutuação no tratamento de efluentes, como aditivos para melhorar e acondicionar os solos, entre outros. Os lenhosulfonatos são muito versáteis devido às suas propriedades como [62, 71, 75-77]:

i) aglomerantes: os lenhosulfonatos são muito usados como aglomerantes de partículas sólidas que não possuem adesão suficiente entre si. Quando molhados, os lenhosulfonatos desenvolvem um grande poder de adesão e de aglomeração devido à sua capacidade de absorver e reter água;

ii) dispersantes: os lenhosulfonatos possuem a capacidade de dispersar partículas sólidas em meio aquoso. Através de um mecanismo electrocinético, típico das moléculas destes compostos, as cargas negativas dos lenhosulfonatos são transferidas para as partículas sólidas por absorção o que provoca uma repulsão entre as mesmas. A adsorção dos lenhosulfonatos na superfície da partícula suspensa pode também provocar a formação de uma película fina que actua como uma barreira física impedindo o contacto directo das partículas entre si, assim como, entre as partículas e o meio aquoso ao redor. Esta propriedade evita a formação de aglomerados de partículas, sendo possível obter suspensões estáveis;

iii) humidificantes: os lenhosulfonatos diminuem a tensão superficial de uma solução aquosa, podendo ser usados em conjunto com outros humidificantes sintéticos. Por exemplo, a combinação de um lenhosulfonato com um humidificante do tipo aniónico provoca uma diminuição no consumo deste último sem alteração do efeito final, mas a um custo menor;

iv) sequestrantes: os lenhosulfonatos possuem poder quelante podendo, assim, sequestrar vários iões metálicos, como o ferro, zinco e cobre, entre outros. A sua reacção com os iões metálicos conduz à formação de complexos metálicos solúveis, prevenindo precipitações ou cristalizações indesejáveis. Esta propriedade torna os lenhosulfonatos capazes de conduzir metais para as plantas quando usados no fabrico de micronutrientes. Os lenhosulfonatos são também eficazes na neutralização de iões metálicos indesejáveis presentes em algumas suspensões ou emulsões;

v) combinação com proteínas: os lenhosulfonatos combinam de forma irreversível com as proteínas da pele animal transformando-a em couro resistente à degradação. Esta propriedade permite aos lenhosulfonatos serem utilizados na indústria de curtimento.

Os lenhosulfonatos podem ser aplicados em várias áreas, tais como [72, 75, 77, 78]:

i) construção civil: os lenhosulfonatos podem ser utilizados como aditivos no cimento, estes compostos diminuem a quantidade de água adicionada ao cimento actuando como dispersantes. As vantagens principais da adição dos lenhosulfonatos são aumento da resistência e da durabilidade do cimento devido à diminuição da porosidade e, consequentemente, redução do aparecimento de fissuras;

ii) indústria têxtil: as propriedades dispersantes dos lenhosulfonatos auxiliam na moagem de alguns pigmentos da indústria têxtil. Estes compostos contribuem a produção uniforme das partículas finas de corantes, diminuindo os custos do processo e do consumo desses pigmentos;

iii) indústria de couros e curtumes: os lenhosulfonatos são utilizados para o fabrico de couros de diferentes tonalidades, principalmente os de cores mais claras. Estes compostos diminuem também a quantidade de resíduos dos banhos de curtimento, e, consequentemente, diminuem os custos do processo;

iv) agricultura: os lenhosulfonatos podem actuar como estabilizadores de solo através da aplicação de soluções diluídas dos mesmos em dunas de areia e aterros. Estes compostos também protegem o solo contra a erosão da água e do vento;

v) indústria alimentar: os lenhosulfonatos podem ser usados na ração para animais como aglutinantes e lubrificantes. As principais vantagens da adição destes compostos são: 1. aumento da estabilidade e diminuição do consumo de água, melhorando a formação da pastilha (*pellet*), 2. diminuição do aparecimento de fungos, aumentando a durabilidade e a validade do produto final, 3. aumento da eficiência das máquinas, aumentando até 20% o rendimento e diminuindo os gastos de energia;

vi) indústria de polímeros: os lenhosulfonatos podem ser utilizados na composição de polímeros e embalagens biodegradáveis, estes compostos estão a substituir cada vez mais os derivados de petróleo devido ao à crescente preocupação ambiental e ao aumento do custo do mesmo. Os lenhosulfonatos devido à sua natureza fenólica podem também ser usados no fabrico de resinas fenólicas, diminuindo o custo do produto final. Este tipo de resinas pode ser aplicado na madeira compensada, aglomerada e laminada;

vii) indústria química: a degradação oxidativa dos lenhosulfonatos resulta na produção de vários compostos fenólicos de baixo peso molecular, estes compostos são considerados produtos de valor acrescentado. A vanilina é o produto comercial mais importante, podendo ser utilizado como aromatizante na indústria alimentar, como princípio activo na indústria farmacêutica e como fragrância na indústria cosmética.

viii) outras aplicações gerais: os lenhosulfonatos podem ser usados como dispersantes auxiliando na separação de impurezas durante o tratamento de águas de caldeiras de baixa e média pressão, assim como, em circuitos fechados de águas de refrigeração. Estes compostos previnem as incrustações e mantêm em suspensão impurezas



sólidas. As propriedades dispersantes dos lenhosulfonatos podem também ser úteis no fabrico de produtos de limpeza industrial através da dissipação de partículas. Estes compostos removem a gordura superficial, facilitam o enxaguamento e inibem o aumento da viscosidade dos produtos e, consequentemente, diminuem os custos do produto de limpeza, assim como, o consumo de água.

A Tabela 13 sumaria as diferentes aplicações dos lenhosulfonatos em 2001 [79]. No entanto, a utilização dos lenhosulfonatos apresenta aspectos positivos e negativos (Tabela 14) [80]. Vários estudos foram realizados com o objectivo de avaliar os efeitos dos lenhosulfonatos no ambiente e todos concluíram que estes compostos são amigos do ambiente e não-tóxicos [81]. O *Stanford Research Institute International* na Califórnia entre 1988 e 1990 realizou vários testes de toxicologia aos lenhosulfonatos em animais. Os resultados obtidos confirmaram que estes compostos são não-tóxicos, não-irritantes, não-mutagénicos ou genotóxicos. Os lenhosulfonatos são inofensivos para as plantas, animais ou vida aquática quando produzidos e utilizados de forma correcta. Por exemplo, estes compostos têm sido utilizados no tratamento de estradas de cascalho e de terra na Europa e no Norte da América desde 1920 [82]. Os lenhosulfonatos actuam, neste caso, como estabilizadores da superfície das estradas e diminuem a poeira das mesmas. Os lenhosulfonatos derivam das árvores e, como tal, contêm quantidades vestigiais de metais que estão naturalmente presentes nas mesmas. Os níveis, assim como, o tipo de metais variam e dependem do tipo de árvore e de solo onde estas crescem. As quantidades de metais encontradas tipicamente nos lenhosulfonatos são muito inferiores ao actual limite definido pela Agência de Protecção Ambiental [82].

**Tabela 13 - Aplicações dos lenhosulfonatos em 2001 [79].**

<b>Áreas</b>	<b>Lenhosulfonatos (%)</b>
Construção civil	56
Indústria alimentar	16
Indústria de tintas	12
Agricultura	5
Indústria petrolífera	4
Outras	7

**Tabela 14 - Aspectos positivos e negativos dos lenhosulfonatos [80].**

<b>Aspectos positivos</b>	Matéria-prima barata e disponível em grandes quantidades Estrutura com vários locais reactivos onde podem ocorrer reacções de adição e substituição Óptima solubilidade em água Boa compatibilidade com uma grande diversidade de produtos químicos Numerosas aplicações na indústria devido às suas propriedades Amigos do ambiente e não-tóxicos
<b>Aspectos negativos</b>	Estrutura tridimensional complexa com ligações carbono-carbono difíceis de quebrar e resistentes à degradação Elevadas quantidades de impurezas no licor de cozimento Quantidades consideráveis de enxofre e oxigénio Elevado custo para a purificação e processamento do licor de cozimento

## **4.2. Purificação e isolamento dos lenhosulfonatos**

Os métodos de purificação e isolamento dos lenhosulfonatos incluem a remoção dos açúcares por fermentação ou destruição química [58, 71]. A Tabela 15 apresenta alguns métodos de separação dos sub-produtos principais obtidos durante o cozimento ao sulfito ácido [77]. A ultra-filtração [58, 71, 77, 83] e a precipitação química [58, 71, 77] são também métodos usados comercialmente para a produção de lenhosulfonatos com elevado grau de pureza. Na precipitação química, os lenhosulfonatos são precipitados sob a forma de sais de cálcio no caso de ter sido adicionado hidróxido de cálcio ao licor de cozimento [77]. Os sais quaternários de amónia também podem ser utilizados como agentes de precipitação [77, 84-86]. Outro método usado é a exclusão iónica, o qual usa resinas de troca iónica para separar os lenhosulfonatos dos açúcares [87-90]. A diálise [91-93], electrodíálise [90], precipitação em álcool [88, 94], extracção com aminas [72, 83, 95, 96] e separação com membrana líquida [97-99] são outros métodos desenvolvidos para o

isolamento e purificação dos lenhosulfonatos. Alguns dos métodos utilizados permitem recuperar cerca de 80 a 90% dos lenhosulfonatos presentes no licor de cozimento [98].

**Tabela 15 - Alguns métodos de separação dos sub-produtos principais obtidos no cozimento ao sulfito ácido [77].**

Sub-produtos	Método de separação
Lenhosulfonatos	Evaporação
	Precipitação
	Ultra-filtração
	Electrodialise
	Exclusão iónica
Açúcares e ácidos aldónicos	Evaporação
	Ultra-filtração
	Electrodialise
	Exclusão iónica
	Troca iónica
Etanol	Fermentação
	Destilação
Ácido acético	Extração
	Destilação
Furfural	Adsorção
	Destilação

*Como referido anteriormente, a informação disponível na literatura em relação aos lenhosulfonatos obtidos a partir do licor de cozimento ao sulfito ácido da madeira do Eucalyptus globulus é muito limitada. Assim, esta razão em conjunto com a importância que a madeira do Eucalyptus globulus tem na indústria do papel em Portugal foi uma das principais motivações deste trabalho.*



# COMPOSTOS MODELO

---

## 5. Lenhina versus biorefinaria

A maior parte dos produtos químicos usados derivam do petróleo, fonte não-renovável. O aumento do custo desta matéria-prima, assim como, a diminuição das suas reservas tornam urgente encontrar uma alternativa que permita substituir o petróleo na indústria química [100]. Outros combustíveis fósseis, como o gás natural e o carvão mineral, poderiam substituir o petróleo, uma vez que estas fontes, apesar de também serem não-renováveis, possuem reservas superiores [101]. No entanto, estas matérias-primas são difíceis de ser transformadas em matérias-primas para a indústria química e não iriam resolver o problema do impacto ambiental, devido à formação de dióxido de carbono e gases sulfurados.

Uma alternativa natural ao uso do petróleo, em termos de esgotamento das reservas e do impacto ambiental, é a biomassa. Esta apresenta a vantagem de ser renovável e de diminuir a poluição, uma vez que a biomassa é formada através do dióxido de carbono e da água aproveitando a energia solar [102]. A biomassa é a maior fonte renovável do planeta [103-105] utilizada para a produção de energia e como matéria-prima para a indústria química. A madeira, as colheitas de trigo e milho, os resíduos agrícolas (árvores mortas, ramos de árvores e restos de relva cortada) e a comida (arroz e beterraba) são alguns exemplos de biomassa [106]. Os vários componentes da biomassa têm de ser separados antes de serem transformados em produtos químicos. Primeiro, os frutos, as sementes, as

folhas e as cascas são separados e, em seguida, são extraídos os óleos essenciais, os vegetais e os hidratos de carbono não-estruturais. Após esta separação é obtido o lenho, o qual é constituído por 20 a 30% de hemiceluloses, 20 a 35% de lenhina e 40 a 50% de celulose. O método de separação mais utilizado na indústria é a produção de pasta de papel, o qual consiste na remoção da lenhina com separação e/ou individualização das fibras de celulose. A lenhina é uma das maiores fontes de biomassa existentes, estando directamente relacionada com o conceito de biorefinaria. As biorefinarias utilizam a biomassa como fonte de carbono para gerar combustível, energia e produtos químicos. A lenhina é muito importante na biorefinaria de materiais lenhocelulósicos, uma vez que é uma matéria-prima muito abundante contribuindo com 30% de peso e 40% de energia na biorefinaria destes materiais [78]. O cozimento ao sulfito ácido é considerado no conceito de biorefinaria como o método com maior potencial do que o cozimento Kraft, uma vez que, geralmente, os produtos químicos usados durante o cozimento não são recuperados e, consequentemente, o licor negro obtido é mais rico em lenhina. Isto é, os lenhosulfonatos possuem um maior teor de lenhina para a conversão de produtos químicos [78].

A lenhina pode ser utilizada em três áreas principais de acordo com o conceito de biorefinaria:

i) produção de energia, combustíveis amigos do ambiente e gás de síntese: a lenhina é usada como fonte de carbono, sendo utilizados meios agressivos para quebrar a sua estrutura polimérica. A geração de calor, energia, vapor, assim como, a recuperação de produtos químicos são obtidos através da queima da lenhina. A gaseificação da lenhina produz gás de síntese que, por sua vez, produz metanol/éter dimetilico, os quais podem ser usados directamente ou podem ser convertidos em gasolinas amigas do ambiente [78];

ii) síntese de macromoléculas: a estrutura macromolecular da lenhina é aproveitada. A lenhina representa uma fonte de baixo custo para a síntese de polímeros sintéticos, como o poliácridonitrilo, no fabrico de fibras de carbono [78]. A reactividade dos grupos hidroxilos presentes na lenhina é importante para a síntese de poliésteres, poliuretanos e poliéteres [107]. A conversão da lenhina através da reacção de oxipropilação produz polióis líquidos, os quais podem ser utilizados na síntese de espumas rígidas de poliuretanos [108, 109];

iii) fonte de monómeros aromáticos: a estrutura da lenhina é quebrada de forma a manter a sua natureza aromática. A lenhina é uma das principais fontes de biomassa

constituída por unidades aromáticas, sendo muito importante a sua conversão em moléculas aromáticas de baixo peso molecular como químicos BTX (benzeno, tolueno e xileno), fenol, vanilina e siringaldeído, entre outros [78].

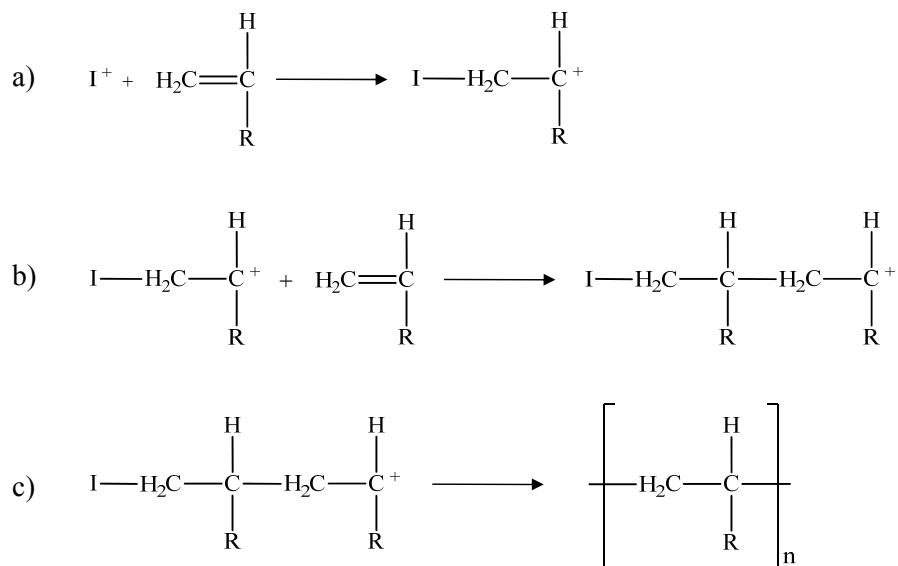
## **6. Reacções e técnicas de polimerização**

Os lenhosulfonatos, lenhina sulfonada obtida durante a produção de pasta de papel pelo método ao sulfito ácido, são fragmentados de forma a manter a sua natureza aromática. Estes fragmentos aromáticos podem ser usados directamente ou após modificação química, como monómeros em reacções de polimerização em cadeia ou por etapas para a síntese de polímeros vinílicos, poliésteres, poliuretanos e poliamidas, entre outros [107, 110].

### **6.1. Polimerização em cadeia ou poliadição**

A polimerização em cadeia ocorre, principalmente, em monómeros com ligações duplas carbono-carbono que são clivadas originando ligações simples sem formação de produtos secundários [111-115]. Este tipo polimerização é constituído por três etapas: iniciação, propagação e terminação (Figura 12) [111, 114]. A iniciação consiste na formação de uma espécie activa aniónica (polimerização aniónica), catiónica (polimerização catiónica) ou radicalar (polimerização radicalar) a partir do monómero. A propagação envolve o crescimento rápido da cadeia polimérica através da adição sucessiva do monómero à espécie activa. Na terminação, o crescimento da cadeia polimérica cessa por combinação e dismutação ou transferência de cadeia. A combinação ocorre quando duas cadeias poliméricas em crescimento reagem entre si com a destruição das respectivas espécies activas. A dismutação consiste na transferência de um átomo lábil, geralmente o hidrogénio, de uma cadeia polimérica para outra cadeia polimérica em crescimento. Nas reacções de transferência de cadeia, a cadeia polimérica em crescimento é desactivada através da transferência da espécie activa para outra espécie inactiva que pode ser o

monómero, polímero, solvente, impurezas ou outras moléculas adicionadas deliberadamente para esse fim.



**Figura 12 - Poliadição de um monómero vinílico: (a) iniciação, (b) propagação e (c) terminação.**

Na polimerização em cadeia ocorre a formação imediata de um polímero com elevado peso molecular [115]. A concentração do monómero diminui durante o decorrer da reacção de polimerização à medida que o número de moléculas do polímero com elevado peso molecular aumenta. A um determinado momento, a reacção contém apenas monómero, polímero com elevado peso molecular e cadeias em crescimento. O peso molecular do polímero não é, praticamente, alterado durante a reacção de polimerização, apesar da percentagem de conversão do monómero em polímero aumentar com o tempo de reacção.

Os iniciadores usados durante a polimerização em cadeia podem ser catiónicos, aniónicos ou radiculares; no entanto, nem todos os monómeros são activados pelo mesmo iniciador [115, 116]. Os monómeros apresentam vários graus de selectividade em relação ao tipo de centro reactivo que irá provocar a sua polimerização (Tabela 16). Quase todos os monómeros com ligações duplas carbono-carbono são polimerizados por iniciadores radiculares, o mesmo não acontece no caso dos iniciadores iónicos. A polimerização catiónica é limitada aos monómeros com ligações duplas carbono-carbono com



substituintes dadores de electrões, como o alquóxico, o fenilo, o vinilo e o 1,1-dialquilo. Por sua vez, a polimerização aniónica é restringida a monómeros com grupos receptores de electrões, como o nitrilo, o carbonilo, o fenilo e o vinilo. Os iniciadores mais utilizados para a polimerização catiónica, aniónica e radicalar são os ácidos de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{TiCl}_4$ ), os iniciadores básicos ( $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{BuLi}$ ,  $\text{Na}^+[\text{Naph}^- \bullet]$  e  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) e os peróxidos/azo compostos (peróxido de benzoílo e azoisobutironitrilo), respectivamente. Os polímeros obtidos por polimerização em cadeia apresentam as seguintes características: peso molecular elevado, sólidos quebradiços e amorfos ou semi-cristalinos [117].

**Tabela 16 - Polimerização em cadeia de monómeros insaturados versus tipo de iniciador [115].**

Monómeros	Tipo de iniciador		
	Radicalar	Catiónico	Aniónico
Etileno	+	–	+
1,3-dienos	+	+	+
Estireno	+	+	+
Alcenos halogenados	+	–	–
Ésteres vinílicos	+	–	–
Acrilatos, metacrilatos	+	–	+
Éteres vinílicos	–	+	–

## 6.2. Polimerização por etapas ou policondensação

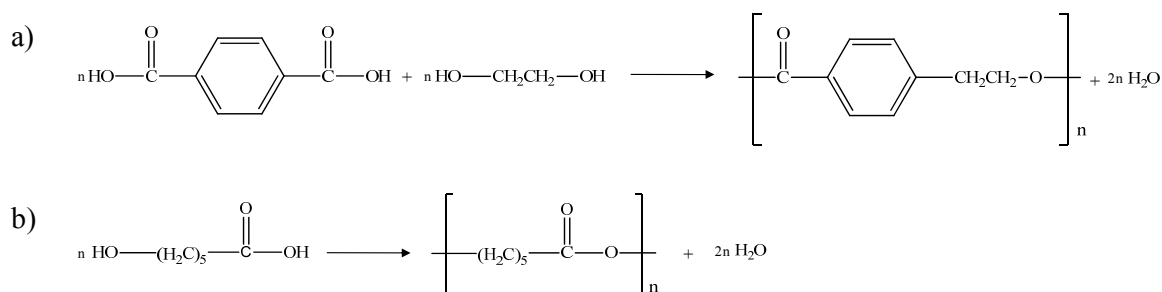
Na polimerização por etapas, o polímero é formado a partir de monómeros que reagem entre si, geralmente, com eliminação de água ou de outras moléculas pequenas [118]. Este tipo de polimerização é muito utilizada na síntese de poliésteres, poliuretanos e poliamidas [117, 119]. A polimerização por etapas ocorre, geralmente, através da reacção entre dois grupos funcionais complementares, por exemplo o grupo hidroxilo e o grupo

carboxilo ou o grupo isocianato e o grupo hidroxilo. Os polímeros podem ser sintetizados através de (Figura 13) [119]:

i) dois monómeros bifuncionais e/ou polifuncionais diferentes, no qual cada monómero possui apenas um tipo de grupo funcional;

ii) um monómero com dois tipos de grupos funcionais.

A estrutura da unidade de repetição do polímero é quimicamente diferente da estrutura do(s) monómero(s) de partida [111]. O esqueleto do polímero obtido é constituído, geralmente, por átomos de carbono e outro tipo de átomos como oxigénio (poliésteres) e azoto (poliamidas) [111].



**Figura 13 - Polimerização por etapas de: (a) dois monómeros bifuncionais e (b) um monómero bifuncional [119].**

Na polimerização por etapas, qualquer espécie molecular pode reagir entre si ao contrário do que acontece na polimerização em cadeia, na qual apenas o monómero e as espécies de propagação podem reagir uma com a outra [115]. Durante a reacção de polimerização, os monómeros reagem rapidamente dando origem a dímeros, trímeros, tetrámeros, ... O peso molecular aumenta durante o decorrer da reacção de polimerização e apenas é possível obter um polímero com elevado peso molecular no fim da reacção de polimerização. Para o grau de conversão ser elevado, assim como, a obtenção de polímeros com elevado peso molecular são necessários tempos de reacção longos.

Os polímeros obtidos por polimerização por etapas são caracterizados por ligações polares e, geralmente, são semi-cristalinos [117]. O peso molecular destes polímeros depende do grau de conversão, isto é, a possibilidade de um polímero de peso molecular elevado ser obtido depende da eficiência da reacção de polimerização [120].

### 6.3. Técnicas de polimerização

Os polímeros podem ser preparados por várias técnicas de polimerização [115, 119, 121-123]:

i) polimerização em massa: é uma técnica simples e homogénea, na qual apenas o monómero e o iniciador estão presentes no sistema. No caso de a polimerização ser iniciada por acção do calor ou radiação, no meio reaccional só existirá monómero sendo uma técnica económica. Esta técnica produz polímeros com um elevado grau de pureza e é muito exotérmica, havendo dificuldade em controlar a temperatura e a agitação do meio reaccional que fica rapidamente viscoso desde o início da polimerização. A formação de pontos quentes pode ocorrer, resultando na degradação e descoloração do polímero. A polimerização em massa é muito utilizada *in situ* em aplicações dentárias, filmes e tintas;

ii) polimerização em solução: nesta técnica, além do monómero e do iniciador também vai estar presente o solvente no sistema. Este deve ser barato, inerte, com ponto de ebulição baixo e facilmente removível do polímero, além de solubilizar bem o monómero e o iniciador formando um sistema homogéneo. No final da reacção de polimerização, o polímero obtido pode ser solúvel ou insolúvel no solvente. O grau de pureza do polímero depende da facilidade com que o solvente é removido. Na polimerização em solução, a temperatura é facilmente controlável. A poliacrilamida é produzida comercialmente por esta técnica de polimerização através da preparação de uma solução aquosa de acrilamina, sendo usado na formulação de adesivos;

iii) polimerização em emulsão: é uma técnica heterogénea em meio aquoso que requer a adição de emulsionantes ou tensioactivos. Nesta técnica, o iniciador é solúvel em água e o monómero é insolúvel. O emulsionante forma micelas além de estabilizar as gotas de monómero dispersas na água. Estas gotas actuam como reservatório do monómero durante a reacção de polimerização diminuindo de tamanho até desaparecerem. O monómero disperso na água reage com as espécies radicalares do iniciador penetrando nas micelas ricas em monómeros prosseguindo com a polimerização. À medida que a reacção de polimerização ocorre as micelas aumentam de tamanho, sendo designadas por partículas de polímero. Na polimerização em emulsão não há dificuldade em controlar a temperatura

e a agitação do meio reaccional. Os polímeros acrílicos podem ser polimerizados por esta técnica, encontrando várias aplicações como na formulação de tintas;

iv) polimerização em suspensão: nesta técnica o monómero é insolúvel no meio dispersante que, geralmente, é a água; enquanto, o iniciador é solúvel no monómero. Esta técnica é heterogénea e a reacção de polimerização ocorre através da suspensão do monómero (fase descontínua) como gotas no meio dispersante (fase contínua), estas possuem um diâmetro entre 50 e 500  $\mu\text{m}$ . A adição de agentes de suspensão e a agitação do meio reaccional é muito importante para manter as gotas do monómero em suspensão. O poli(cloreto de vinilo) pode ser sintetizado por polimerização em suspensão e é utilizado em tubos e partes de automóveis, assim como, isolantes de cabos eléctricos e pavimentos;

v) polimerização interfacial: nesta técnica, a reacção de polimerização ocorre na interface entre dois solventes imiscíveis em que cada uma das fases contém um dos monómeros. O polímero é formado, assim, na interface sendo logo removido a fim de facilitar a reacção de polimerização. Esta técnica pode ser realizada a temperaturas baixas, 0 e 50°C, o que constitui uma vantagem para a síntese de polímeros instáveis a temperaturas elevadas. As poliamidas, os poliésteres e os policarbonatos podem ser preparados por polimerização interfacial, sendo utilizados em carpetes e cordas para alpinismo (poliamidas), garrafas de plástico e vernizes (poliésteres), chapas e janelas de aviões (policarbonatos), entre outros.

## **7. Poliestirenos**

O poliestireno foi fabricado pela primeira vez em 1929, tendo sido o primeiro plástico a ser produzido industrialmente. O poliestireno é um polímero aromático com propriedades termoplásticas que resulta da polimerização do estireno. Este monómero é, geralmente, polimerizado por técnicas de polimerização em massa e suspensão; no entanto, também pode ser polimerizado por técnicas de polimerização em solução e emulsão. O grupo pendente fenilo é o responsável por algumas das propriedades do poliestireno. Por exemplo, o facto dos grupos pendentes restringirem a rotação das cadeias em volta das ligações carbono-carbono confere ao polímero alguma rigidez.

O poliestireno é um material transparente como o vidro, sólido, brilhante, inodoro, não é prejudicial à saúde e é resistente à humidade. Este polímero está constantemente presente no dia-a-dia e pode ser utilizado como material de isolamento térmico e eléctrico, assim como, na indústria alimentar no fabrico de copos e garfos de plástico, cassetes de vídeo e áudio, *compact disc*, brinquedos como modelos de carros e aviões, janelas transparentes dos envelopes, entre outros [115]. O poliestireno apresenta várias vantagens, tais como baixo custo, boa processabilidade, facilidade de ser moldado, rigidez, excelente claridade óptica, boa resistência química às soluções aquosas básicas e ácidas, baixa absorção de humidade e boa estabilidade térmica [115, 124]. No entanto, este polímero também apresenta algumas desvantagens como fragilidade, baixa resistência ao impacto, baixa resistência química aos solventes orgânicos, baixa resistência ao ataque pelo ozono e na presença de oxigénio, susceptível de degradar quando exposto à radiação UV e inflamável [115, 124]. O problema da baixa resistência ao impacto do poliestireno pode ser resolvido através da copolimerização entre o estireno e o butadieno, sendo obtido um copolímero designado por poli(butadienoestireno) [124]. Este copolímero apresenta uma elasticidade muito superior à do poliestireno, uma vez que as cadeias de poli(butadieno) têm um comportamento, praticamente, similar ao da borracha. A baixa resistência química e a estabilidade à luz podem ser melhoradas através da copolimerização entre o estireno e o acrilonitrilo, assim como, entre o estireno e o metacrilato de metilo, respectivamente [124].

## **7.1. *p*-Metoxiestireno**

O *p*-metoxiestireno ou o 4-metoxiestireno (Figura 14) foi escolhido como um composto modelo, uma vez que os grupos aldeído presentes nos produtos de oxidação dos lenhosulfonatos, tais como a vanilina [125], podem ser convertidos em ligações duplas carbono-carbono pela reacção de Wittig [126, 127]. Este tipo de reacção permite sintetizar compostos vinílicos a partir de compostos de carbonilo, sendo o passo crucial o ataque nucleófilo ao carbono do grupo carbonilo pelo carbono carregado negativamente do ileto. Os reagentes de Wittig e os solventes mais utilizados são os iletos de fósforo e o tetrahydrofurano ou o dimetilsulfóxido, respectivamente. A reacção de Wittig é regioespecífica, isto é, a localização da ligação dupla carbono-carbono é sempre conhecida.

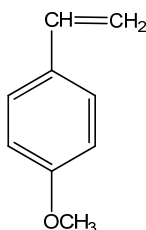


Figura 14 - *p*-Metoxiestireno.

### 7.1.1. Polimerização iónica versus polimerização radicalar

Os monómeros vinílicos podem ser polimerizados por iniciadores iónicos (catiónicos e aniónicos) e radicalares, devido à ligação  $\pi$  poder sofrer cisão homolítica ou heterolítica. O tipo de polimerização que estes monómeros podem sofrer depende das características indutivas e de ressonância dos substituintes. O efeito dos substituintes é manifestado pela alteração da densidade da nuvem electrónica na ligação dupla e da sua capacidade de estabilizar o radical, anião ou catião formado. Os substituintes dadores de electrões como o alquóxido, o alquilo, o alquenilo e o fenilo aumentam a densidade electrónica na ligação dupla carbono-carbono e facilitam a sua ligação às espécies catiónicas estabilizando, assim, as espécies de propagação catiónicas por ressonância. No caso do poliestireno, a carga positiva está deslocalizada entre o  $C_\alpha$  e o grupo fenilo (Figura 15). Se o substituinte não estivesse presente, a carga positiva estaria apenas localizada no  $C_\alpha$ .

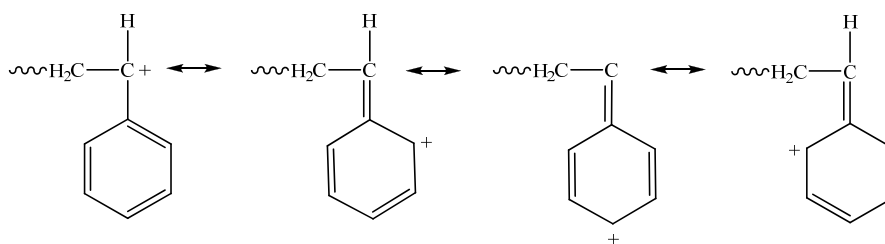
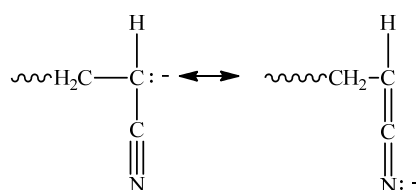


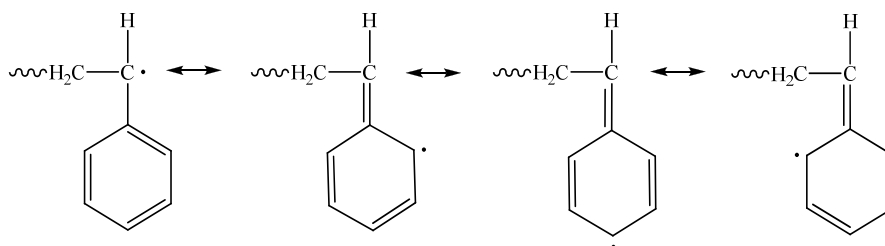
Figura 15 - Estabilização por ressonância das espécies de propagação catiónicas do poliestireno [115].

Os substituintes receptores de electrões, tais como o ciano e o carbonilo (aldeídos, cetonas ou ésteres) facilitam o ataque das espécies aniónicas através da diminuição da densidade electrónica na ligação dupla. As espécies de propagação aniónicas são estabilizadas por ressonância através da deslocalização da carga negativa entre o C<sub>α</sub> e o nitrogénio do grupo nitrilo, por exemplo no caso da polimerização do acrilonitrilo (Figura 16). Os substituintes alquenilos e fenilos, apesar de serem receptores de electrões por indução, podem estabilizar por ressonância as espécies de propagação aniónicas da mesma maneira que o grupo ciano.



**Figura 16 - Estabilização por ressonância das espécies de propagação aniónicas do poliacrilonitrilo [115].**

A polimerização radicalar não apresenta a mesma selectividade da polimerização catiónica e aniónica, podendo polimerizar quase qualquer ligação dupla carbono-carbono. As espécies radicalares são neutras e não têm restrições para atacar a ligação  $\pi$  ou para estabilizar as espécies de propagação radicalares. A estabilização por ressonância das espécies de propagação radicalares ocorre com quase todos os substituintes (Figura 17). Estes substituintes possuem a capacidade de estabilizar as espécies de propagação radicalares por deslocalização do radical sob dois ou mais átomos.



**Figura 17 - Estabilização por ressonância das espécies de propagação radicalares do poliestireno [115].**

O *p*-metoxiestireno, como outros derivados do estireno com grupos dadores de electrões, polimeriza rapidamente por iniciadores catiónicos e radicalares podendo ocorrer reacções laterais com o uso de iniciadores aniónicos [128]. A polimerização do *p*-metoxiestireno tem sido objecto de inúmeras investigações [129-141] que usaram vários sistemas de iniciadores/solventes (iodo em diclorometano e tetracloreto de carbono [129], iodeto de hidrogénio/iodeto de zinco em tolueno [132] e peróxido de benzoílo em tolueno [133]) e estudaram a dependência da temperatura e/ou polaridade do solvente [130], a cinética da reacção de polimerização [129], entre outros. No entanto, na literatura não foi encontrado nenhum estudo comparativo entre a polimerização catiónica e radicalar deste monómero.

### **7.1.2. Reactividade do *p*-metoxiestireno versus estireno**

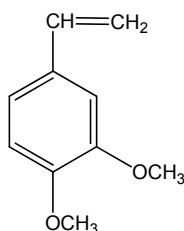
Na polimerização catiónica do *p*-metoxiestireno, o catião correspondente é mais estável do que o catião correspondente do poliestireno uma vez que o grupo substituinte é dador de electrões [142]. Estudos recentes demonstraram que a reactividade do monómero é inversamente proporcional à reactividade do correspondente catião, isto é, a reactividade do monómero aumenta com a presença de um grupo dador de electrões no anel aromático; enquanto, a reactividade do correspondente catião diminuiu [143]. O *p*-metoxiestireno é 300 vezes mais reactivo do que o estireno; enquanto, o catião do poli(*p*-metoxiestireno) é cerca de  $2 \times 10^7$  menos reactivo do que o catião do poliestireno. A nucleofilicidade dos monómeros é inversamente proporcional à electrofilicidade dos correspondentes catiões [143]. Assim, nos estirenos *p*-substituídos o efeito do substituinte metoxilo sobre a reactividade do carbocatião é muito superior ao efeito sobre a reactividade do monómero. Os resultados obtidos por Kolishetti e Faust [143] sugerem que a constante de velocidade de propagação é, principalmente, determinada pela reactividade do catião uma vez que o aumento da reactividade do monómero é muito menor do que a diminuição da reactividade do catião. Rabagliati et al [144] concluíram que o *p*-metoxiestireno polimeriza mais rapidamente do que o estireno, devido ao efeito indutivo do substituinte na posição *para* do anel aromático do benzeno. A presença do grupo dador de electrões aumentou a



nucleofilicidade do monómero e, consequentemente, a sua reactividade favorecendo a polimerização. Estudos mais recentes confirmaram o resultado obtido anteriormente [145].

## 7.2. 3,4-Dimetoxiestireno

O 3,4-dimetoxiestireno (Figura 18) foi seleccionado como composto modelo pela mesma razão que o *p*-metoxiestireno, isto é, devido à conversão dos grupos aldeído dos produtos de oxidação dos lenhosulfonatos, como o aldeído siríngico [125], em ligações duplas carbono-carbono pela reacção de Wittig (capítulo 7.1).



**Figura 18 - 3,4-Dimetoxiestireno.**

A literatura em relação à polimerização do 3,4-dimetoxiestireno é escassa [146-153], não tendo sido encontrado nenhum estudo comparativo entre a polimerização catiónica e radicalar deste monómero. Rooney [146] e Nair et al [150] realizaram um estudo comparativo entre o poli(3,4-dimetoxiestireno) e o poli(*p*-metoxiestireno), os resultados serão discutidos no capítulo 7.2.1. Gravert et al [149] prepararam vários copolímeros em bloco com o estireno, o 4-*tert*-butilestireno, o 3,4-dimetoxiestireno, a *N*-vinilpirrolidinona e a *N*-isopropilacrilamida por polimerização radicalar utilizando diversos iniciadores bifuncionais. O poli[(4-*tert*-butilestireno)-*b*-(3,4-dimetoxiestireno)] com polidispersidade 1,54 apresentou um bom perfil de solubilidade, sendo solúvel em tolueno, tetrahidrofurano, éter, acetona e diclorometano, e insolúvel em metanol e água. Daly e Moulay [147], Westwood et al [151] e Bernard et al [152] desmetilaram o poli(3,4-dimetoxiestireno), o poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*co*-estireno)] e o monómero 3,4-dimetoxiestireno, respectivamente. Os resultados serão discutidos no capítulo 10.1.

### 7.2.1. 3,4-Dimetoxiestireno versus *p*-metoxiestireno

Os substituintes de qualquer anel aromático podem actuar como activadores ou desactivadores dependendo da capacidade de serem dadores ou receptores de electrões; no entanto, no caso dos anéis aromáticos dissubstituídos é necessário considerar a orientação dos mesmos [153]. Os substituintes de acordo com a sua orientação podem agir de forma cooperativa ou não-cooperativa, reforçando ou não o resultado final. No caso do 3,4-dimetoxiestireno, os substituintes são dois grupos metoxilos que devido a serem dadores de electrões e a estarem nas posições 3 e 4 do anel aromático actuam de forma não-cooperativa ou antagónica.

A pesquisa bibliográfica mostrou apenas a existência de dois estudos comparativos em relação ao monómero *p*-metoxiestireno [146, 150]. Rooney [146] preparou o poli(3,4-dimetoxiestireno) por polimerização catiónica em diclorometano na presença de hexacloroantimonato de tritilo. Este estudo concluiu que a presença do segundo grupo metoxilo no anel aromático na posição *meta* em relação ao grupo vinilo praticamente não altera a reactividade da ligação dupla, uma vez que a velocidade da reacção do 3,4-dimetoxiestireno é apenas ligeiramente inferior à do *p*-metoxiestireno. Este resultado não foi observado em relação ao peso molecular dos dois polímeros sintetizados em condições similares por polimerização catiónica. Neste caso, a introdução de um segundo substituinte metoxilo diminuiu cerca de 10 vezes o peso molecular do polímero indicando que a susceptibilidade às reacções de transferência de cadeia aumentou. Nair et al [150] estudaram a dimerização catiónica de vários metoxiestirenos como o *p*-metoxiestireno, o 3,4-dimetoxiestireno e o 3,4,5-trimetoxiestireno na presença do nitrato de antiamónio e cério (IV) em metanol. Os produtos obtidos foram diferentes, o *p*-metoxiestireno deu origem a dois dímeros acíclicos, o 3,4-dimetoxiestireno a dois dímeros acíclicos e dois dímeros cíclicos e o 3,4,5-trimetoxiestireno a dois dímeros cíclicos. Em relação ao *p*-metoxiestireno e ao 3,4-dimetoxiestireno, a reactividade do anel aromático aumentou com a presença do segundo grupo metoxilo no anel aromático na posição *meta* em relação ao grupo vinilo.

## 8. Poliésteres

Os poliésteres incluem polímeros naturais como os óleos vegetais (triglicéridos) e suberina, assim como, polímeros sintéticos importantes como o poli(tereftalato de etileno) (PET). Estes polímeros podem ser usados no fabrico de fibras sintéticas resistentes que não enrugam facilmente, folhas transparentes que não encolhem, garrafas de plástico, vernizes e coberturas protectoras, assim como, no fabrico de carroçarias, planadores e barcos. Os poliésteres são polímeros de alto peso molecular que resultam da policondensação entre ácidos orgânicos e álcoois. Mais especificamente, estes polímeros podem ser sintetizados por vários métodos [154]:

- i) esterificação directa através da reacção entre um diol e um diácido;
- ii) transesterificação de dióis com ésteres alifáticos ou fenólicos de diácidos;
- iii) abertura do anel dos ésteres cíclicos por processos iónicos ou radicais;
- iv) troca da ligação do éster entre diacetatos de dióis e diésteres;
- v) acidólise;
- vi) reacção a alta temperatura do bisfenol com cloretos de ácidos;
- vii) polimerização interfacial dos bisfenolatos com cloretos de ácidos.

Os poliésteres podem ser divididos em saturados e insaturados dependendo da sua estrutura química. Os poliésteres saturados são polímeros termoplásticos cujo esqueleto a cadeia molecular é constituída por ligações simples que conferem uma certa flexibilidade à estrutura [124, 155]. Estes polímeros são formados pela reacção entre um diol e um diácido saturado e podem ser utilizados no fabrico de filmes, fibras sintéticas, assim como, no fabrico de peças para automóveis. O PET é um exemplo de um poliéster saturado aromático, este polímero é obtido através da reacção entre o etileno glicol e o ácido tereftálico (eliminação de água) ou o tereftalato de dimetilo (eliminação de metanol). As fibras de PET possuem uma grande tenacidade, elevado módulo de elasticidade, baixa absorção de humidade, mínimo enrugamento e boa resistência aos agentes químicos, biológicos, climáticos e à luz. Por sua vez, os poliésteres insaturados possuem uma cadeia molecular composta por ligações simples e duplas [124, 155]. Estes polímeros são formados pela reacção entre um diol e um diácido insaturado e saturado. A presença de ligações duplas permite a formação de uma estrutura reticulada que resulta num polímero rígido [156]. Os poliésteres insaturados são polímeros termofixos e podem ser utilizados

com ou sem reforço, estes polímeros podem ser reforçados por exemplo com fibra de vidro. Os poliésteres insaturados reforçados são, assim, transformados num plástico de engenharia com óptimas propriedades físico-mecânicas que podem ser usados no fabrico de partes de automóveis, aviões e barcos, substituindo, muitas vezes, materiais metálicos ou cerâmicos [119, 155].

## 8.1. Ácido vanílico

O ácido vanílico (Figura 19) é um dos produtos de oxidação dos lenhosulfonatos [125, 157] e a sua polimerização permite obter um poliéster aromático. Este tipo de poliéster apresenta propriedades muito interessantes, tais como estrutura muito rígida, elevada estabilidade térmica e resistência química, excelentes propriedades ópticas e mecânicas [158-160]. As principais desvantagens dos poliésteres aromáticos são a baixa solubilidade, mesmo em solventes muito polares, e pontos de fusão muito elevados. Tipicamente, a temperatura de degradação destes polímeros é inferior à temperatura de fusão o que dificulta a sua processabilidade e, conseqüentemente, limita as suas aplicações [161].

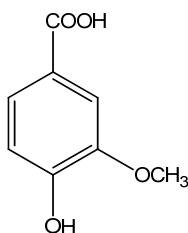


Figura 19 - Ácido vanílico.

Os poliésteres aromáticos mais estudados podem ser sintetizados a partir do ácido *p*-hidroxibenzoico e seus derivados [162]. A sua polimerização permite obter o poli(*p*-oxibenzoato) que tem sido objecto de várias investigações [163-170]. No entanto, a informação existente na literatura sobre os poli(*p*-oxibenzoato) metoxi substituídos é mais limitada [168, 171-174]. Higashi et al [168] polimerizaram por policondensação o ácido

siríngico em piridina e N-metilpirrolidona com cloreto de lítio na presença de trifenilfosfito. Os resultados não foram satisfatórios devido a ter ocorrido reacções secundárias. O trifenilfosfito foi substituído por vários cloretos de fósforo em piridina com cloreto de lítio, sendo a diclorofenilfosfina o composto que obteve melhores resultados. Outros poliésteres aromáticos provenientes do ácido *p*-hidroxibenzóico e seus derivados, do ácido *m*-hidroxibenzóico e seus derivados, entre outros foram também preparados por policondensação com diclorofenilfosfina. Higashi et al [171] sintetizaram vários poliésteres aromáticos por policondensação do ácido *p*-hidroxibenzóico e seus derivados, do ácido *m*-hidroxibenzóico e seus derivados, entre outros em N-metilpirrolidona na presença de poli(fosfato de etilo) e imidazol. Os resultados mostraram que a presença de imidazol é obrigatória para ocorrer formação de polímero. Higashi et al [172] prepararam homopolímeros de vários ácidos hidroxibenzóicos em piridina com cloreto de lítio na presença de hexaclorociclotrifosfazeno. O efeito de várias aminas terciárias (piridina,  $\gamma$ -picolina,  $\beta$ -picolina e  $\alpha$ -picolina e imidazol), assim como, o efeito de outros sais metálicos (cloreto de lítio, iodeto de potássio, cloreto de magnésio e cloreto de cálcio) na policondensação do ácido siríngico foram estudados de forma independente. A piridina e o cloreto de lítio foram os compostos que apresentaram resultados mais favoráveis. Os polímeros apresentaram comportamentos diferentes em relação à fusão e solubilidade dependendo da orientação *meta* (capacidade de fusão e solúveis em solventes orgânicos) ou *para* (incapacidade de fusão e insolúveis). Higashi et al [173] sintetizaram vários copoliésteres aromáticos por policondensação do ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido vanílico ou ácido siríngico com o ácido *p*-cumárico, ácido *m*-cumárico ou ácido ferúlico em piridina com cloreto de lítio na presença de hexaclorociclotrifosfazeno com diferentes proporções molares. A solubilidade dos poliésteres aumentou consideravelmente após copolimerização. Por exemplo, o copolímero formado com o ácido vanílico e o ácido *p*-cumárico é solúvel, apesar dos respectivos homopolímeros serem insolúveis em solventes orgânicos. Higashi et al [172] e Nagata [174] copolimerizaram o ácido *p*-hidroxibenzóico com o ácido *m*-hidroxibenzóico, ácido vanílico ou ácido siríngico e o ácido 3-(4-hidroxifenilpropiónico) com o ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido vanílico ou ácido siríngico, respectivamente. Os resultados serão discutidos no capítulo 8.2.1.

## 8.2. Ácido siríngico

O ácido siríngico (Figura 20) é também um dos produtos de oxidação dos lenhosulfonatos [103, 121] e, como o ácido vanílico, a sua polimerização resulta na formação de um poliéster aromático. As propriedades e vantagens/desvantagens deste tipo de polímeros foram referidas anteriormente (capítulo 8.1), assim como, os estudos realizados sobre os poli(*p*-oxibenzoato) metoxi substituídos.

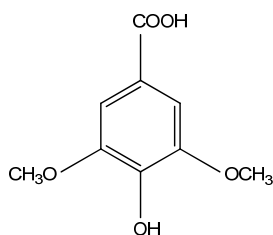


Figura 20 - Ácido siríngico.

### 8.2.1. Ácido siríngico versus ácido vanílico

A presença de grupos substituintes no anel aromático pode provocar impedimento estérico, isto é, o seu tamanho pode dificultar ou mesmo impedir a ocorrência de reacções [126]. Os grupos substituintes volumosos que estão próximos do local onde a reacção vai ocorrer diminuem a velocidade da mesma e influenciam o efeito do catalisador, uma vez que este também precisa de estar próximo do local da reacção para exercer o seu efeito catalítico. O volume dos grupos substituintes influencia a barreira rotacional em torno das ligações e, conseqüentemente, o valor da temperatura de transição vítrea. Geralmente, a presença de um grupo substituinte volumoso diminui os movimentos da cadeia polimérica, sendo necessário um aumento de energia para a cadeia adquirir mobilidade. A temperatura de transição vítrea aumenta com o tamanho dos grupos substituintes, por exemplo: o valor da temperatura de transição vítrea aumenta de + 5°C para + 100°C quando o grupo metilo (polipropileno) é substituído pelo grupo fenilo (poliestireno) [175].

A pesquisa bibliográfica mostrou apenas a existência de três estudos comparativos entre a policondensação do ácido vanílico e ácido siríngico [172, 174, 176]. Higashi et al

[172] copolimerizaram o ácido *p*-hidroxibenzóico com o ácido *m*-hidroxibenzóico, ácido vanílico ou ácido siríngico por policondensação em piridina com cloreto de lítio na presença de hexaclorociclotrifosfazeno com diferentes proporções molares. A solubilidade dos poliésteres aumentou substancialmente através da copolimerização com os diversos ácidos hidroxibenzóicos. O copolímero formado com o ácido *p*-hidroxibenzóico e ácido vanílico ou ácido siríngico mostraram que a presença do segundo grupo metoxilo no anel aromático aumenta a solubilidade. As propriedades térmicas dos poliésteres também melhoraram com a sua copolimerização. Os homopolímeros do ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido vanílico e ácido siríngico não fundem a temperaturas inferiores a 400°C; no entanto, os copolímeros formados com o ácido *p*-hidroxibenzóico e ácido vanílico ou ácido siríngico possuem um ponto fusão a 300 e 310°C, respectivamente. Nagata [174] preparou vários copoliésteres por policondensação do ácido 3-(4-hidroxifenilpropiónico) com o ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido vanílico ou ácido siríngico em piridina na presença de clorofosfato de difenilo e brometo de lítio com diferentes proporções molares que variaram entre 30:70, 50:50 e 70:30. Este estudo concluiu que a substituição do grupo metoxilo no anel aromático dos copoliésteres aumentou a temperatura de transição vítrea e a solubilidade, diminuindo a cristalinidade e a estabilidade térmica. Alguns copoliésteres apresentaram uma boa solubilidade em clorofórmio, N,N'-dimetilformamida, dimetilsulfóxido e piridina; no entanto, os homopolímeros do ácido vanílico e ácido siríngico são insolúveis nesses mesmos solventes orgânicos. Os copolímeros formados com o ácido siríngico e o ácido 3-(4-hidroxifenilpropiónico) 70:30 e com o ácido *p*-hidroxibenzóico e o ácido 3-(4-hidroxifenilpropiónico) 50:50 apresentaram os valores mais elevados de temperatura de transição vítrea (168°C) e temperatura de degradação (418°C), respectivamente. Fan et al [176] sintetizaram dois monómeros diácidos através da condensação do ácido vanílico ou ácido siríngico com o cloreto de succinilo numa mistura de tetrahydrofurano e piridina. Os polímeros e os respectivos copolímeros com o ácido sebácico foram obtidos por policondensação por fusão. As proporções molares dos copolímeros variaram entre 20:80, 30:70 e 50:50. Os resultados mostraram que a introdução de grupos metoxilos aumentou a solubilidade e a temperatura de transição vítrea que é mais elevada no copolímero 50:50 baseado no ácido siríngico (38°C).

## 9. Poli(éteres vinílicos)

Os poli(éteres vinílicos) são constituídos por monómeros olefínicos, os quais possuem uma ligação dupla adjacente ao átomo de oxigénio da ligação éter. A ligação dupla possui um carácter electronegativo elevado devido à presença do átomo de oxigénio vizinho [177]. Estes polímeros são termoplásticos e podem ser representados por  $-(CH_2-CH-OR)_n-$ , onde R é um grupo alquilo [178, 179]. A estrutura do grupo alquilo influencia a reactividade dos éteres vinílicos na polimerização catiónica [177]. Por exemplo, os éteres vinílicos que possuem grupos alquilo muito ramificados são mais reactivos do que os monómeros com grupos alquilo de cadeia linear. Os iniciadores catiónicos são os mais adequados para a polimerização dos éteres vinílicos produzindo polímeros com elevado peso molecular [179]. Os iniciadores aniónicos não polimerizam os éteres vinílicos, uma vez que este tipo de polimerização é restringido apenas a monómeros com ligações duplas carbono-carbono com substituintes receptores de electrões. Os iniciadores radicalares como o azobisisobutironitrilo [180] ou os peróxidos [181] produzem apenas polímeros com baixo peso molecular. Os éteres vinílicos são monómeros muito reactivos podendo ser polimerizados por uma grande variedade de iniciadores catiónicos, incluindo os considerados ácidos muito fracos para iniciar a polimerização catiónica do estireno e outros monómeros vinílicos menos reactivos [182].

A solubilidade dos poli(éteres vinílicos) em água e solventes orgânicos depende da natureza do grupo alquilo [179]. Por exemplo, o poli(éter metil vinílico) é solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos e solúvel em álcool e água fria. A formação de ligações por pontes de hidrogénio entre o oxigénio do éter vinílico e a água é responsável pela solubilidade deste polímero em água fria. Por sua vez, o poli(éter etil vinílico) é solúvel em éteres, ésteres, cetonas e hidrocarbonetos, mas insolúvel em água.

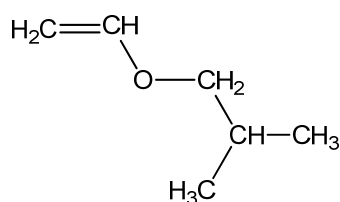
O aspecto de alguns polímeros é muito influenciado pela variação do peso molecular, como é o caso dos poli(éteres vinílicos). Estes polímeros podem variar entre um óleo (5000 Da) e um material tipo borracha ( $> 10000$  Da) [183]. A temperatura de transição vítrea dos poli(éteres vinílicos) varia com o grupo alquilo, diminuindo com o aumento do comprimento da cadeia lateral [184]. Por exemplo, o poli(éter metil vinílico) e o poli(éter etil vinílico) apresentam uma temperatura de transição vítrea de  $-34^{\circ}\text{C}$  e  $-42^{\circ}\text{C}$ ,



respectivamente; enquanto, no caso do poli(éter isopropil vinílico) e poli(éter isobutil vinílico) a temperatura de transição vítrea é  $-3^{\circ}\text{C}$  e  $-19^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Os poli(éteres vinílicos) são muito versáteis podendo ser utilizados como matéria-prima para adesivos e tintas, plastificantes, espessantes, medicamentos e polidores para chãos ou outras superfícies [182].

## 9.1. Éter isobutil vinílico

O éter isobutil vinílico (Figura 21) foi escolhido como composto modelo devido às excelentes propriedades adesivas do seu polímero, assim como, à sua capacidade de formar copolímeros [102].



**Figura 21 - Éter isobutil vinílico.**

A polimerização do éter isobutil vinílico ocorre apenas através da utilização de iniciadores catiónicos (Tabela 16), uma vez que o substituinte alquóxido estabiliza as espécies de propagação catiónicas por ressonância. No éter isobutil vinílico, o substituinte alquóxido é um grupo dador de electrões que permite a deslocalização da carga positiva entre o  $\text{C}_\alpha$  e o oxigénio (Figura 22). O éter isobutil vinílico, assim como outros monómeros éteres vinílicos, têm sido objecto de inúmeras investigações [185-197] que estudaram a variação do peso molecular do polímero com a concentração do iniciador e a conversão do monómero [185], o efeito de vários ácidos de Lewis ( $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{GaCl}_3$ ) [196], a cinética da reacção de polimerização [186], entre outros.

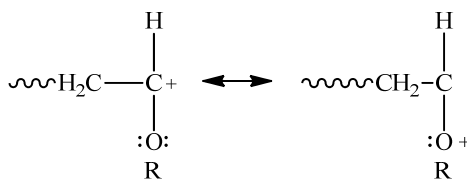


Figura 22 - Estabilização por ressonância das espécies de propagação catiónicas do poli(éter isobutil vinílico) onde R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> [100].

### 9.1.1. Copolimerização catiónica do éter isobutil vinílico com o *p*-metoxiestireno e o 3,4-dimetoxiestireno

A copolimerização catiónica do éter isobutil vinílico com os poliestirenos metoxi substituídos, *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno, é interessante uma vez que o éter isobutil vinílico produz polímeros flexíveis devido à cadeia alifática; enquanto, os estirenos metoxi substituídos produzem polímeros rígidos devido à presença do anel aromático (Figura 23) [198]. A temperatura de transição vítrea é diferente no caso dos estirenos metoxi substituídos variando entre 89°C e 113°C [199] no poli(*p*-metoxiestireno) e 53°C [151] no poli(3,4-dimetoxiestireno). A presença do segundo grupo metoxilo no anel aromático diminui a temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea do poli(éter isobutil vinílico) é -19°C [184].

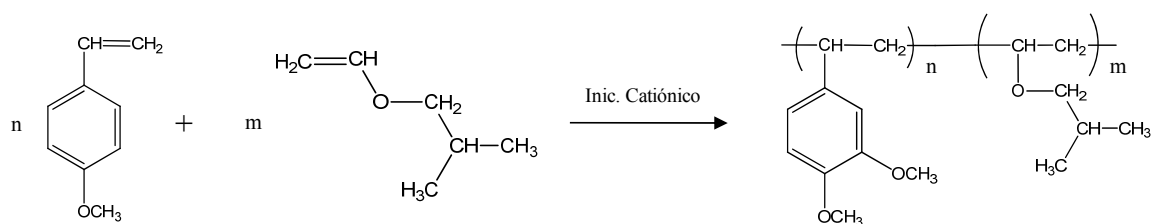


Figura 23 - Copolimerização catiónica do éter isobutil vinílico com o *p*-metoxiestireno.

A literatura em relação à copolimerização entre o éter isobutil vinílico e os poliestirenos metoxi substituídos é reduzida, tendo sido encontrado poucos estudos para o

*p*-metoxiestireno [198, 200-202] e nenhum estudo para o 3,4-dimetoxiestireno. Higashimura et al [200] adicionaram éter isobutil vinílico a uma solução completamente polimerizada de *p*-metoxiestireno resultando na formação de um novo copolímero em bloco, mas a eficiência da copolimerização foi pouco satisfatória. Na síntese dos copolímeros em bloco foi utilizado um solvente apolar (tetracloreto de carbono) e um solvente polar (diclorometano) na presença de iodo. O poli(*p*-metoxiestireno) vivo foi obtido por polimerização catiónica. Miyamoto et al [198] preparam vários copolímeros em bloco na presença de iodeto de hidrogénio/iodo com elevada eficiência através da adição de uma solução de *p*-metoxiestireno em tetracloreto de carbono a uma solução completamente polimerizada de éter metil vinílico, de éter etil vinílico ou de éter isobutil vinílico. Os poli(éteres vinílicos) vivos foram sintetizados por polimerização catiónica. Todos os copolímeros em bloco apresentaram uma polidispersidade estreita ( $M_w/M_n \leq 1,3$ ) característica de uma polimerização viva. Sawamoto et al [201] copolimerizaram o éter isobutil vinílico com o *p*-metoxiestireno em solventes apolares (tetracloreto de carbono e tolueno) na presença de iodeto de hidrogénio/iodo. Os copolímeros obtidos foram aleatórios com uma polidispersidade estreita ( $M_w/M_n = 1,1-1,2$ ) característica, como referido anteriormente, de uma polimerização viva. O éter isobutil vinílico foi ainda copolimerizado com o *p*-metoxiestireno em tolueno na presença de trifluoreto de boro. Os copolímeros obtidos foram também aleatórios, mas apresentaram uma polidispersidade mais larga ( $M_w/M_n \sim 2,0$ ). Todos os copolímeros foram sintetizados por copolimerização catiónica. Kojima et al [202] sintetizou vários copolímeros em bloco entre o *p*-metoxiestireno e o éter isobutil vinílico ou o éter metil vinílico em tolueno na presença de iodeto de hidrogénio/iodeto de zinco. A eficiência da copolimerização foi elevada e os copolímeros em bloco mostraram uma polidispersidade estreita ( $M_w/M_n = 1,05-1,25$ ) quando o *p*-metoxiestireno foi adicionado a uma solução completamente polimerizada dos éteres vinílicos. A situação inversa, isto é, a adição dos éteres vinílicos a uma solução completamente polimerizada do *p*-metoxiestireno não mostrou resultados tão satisfatórios. O produto final foi uma mistura dos copolímeros em bloco desejados mais o homopolímero do *p*-metoxiestireno devido, provavelmente, ao consumo rápido do éter vinílico adicionado que é mais reactivo do que o *p*-metoxiestireno. Os poli(éteres vinílicos) vivos e o poli(*p*-metoxiestireno) vivo foram preparados por polimerização catiónica.

## 10. Desmetilação dos grupos metoxilos

A desmetilação dos grupos metoxilos ou a clivagem da ligação éter é uma reacção muito utilizada no meio académico e industrial com o objectivo de sintetizar produtos naturais e farmacêuticos [203]. A desmetilação resulta da conversão dos grupos metoxilos em grupos hidroxilos com formação de novos compostos com propriedades químicas e físicas diferentes, tais como ponto de fusão, solubilidade e reactividade. Os éteres são compostos relativamente pouco reactivos, uma vez que a ligação éter é muito estável na presença de bases, agentes oxidantes e redutores [204, 205]. Alguns dos agentes desmetilantes utilizados para a clivagem da ligação éter são ácidos minerais (HI, HBr e HCl) e ácidos de Lewis (BBr<sub>3</sub> e o AlCl<sub>3</sub>) [206]. Geralmente, a clivagem da ligação éter ocorre apenas em determinadas condições como na presença de um excesso do agente desmetilante e a temperaturas elevadas [204, 205]. A reacção de desmetilação dos grupos metoxilos sob a acção de um haleto de hidrogénio consiste na protonação do éter pelo agente desmetilante com formação do ião oxónio, seguido do ataque nucleófilo do anião do agente desmetilante sobre o carbono do ião oxónio resultando na formação de um álcool e de um haleto de alquilo [204, 205].

### 10.1. Poli(*p*-metoxiestireno), poli(3,4-dimetoxiestireno), e poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)]

A desmetilação dos grupos metoxilos nos poliestirenos metoxi substituídos e respectivos copolímeros com o éter isobutil vinílico não tem sido objecto de muitas investigações. A pesquisa bibliográfica mostrou a existência de apenas alguns estudos em relação aos homopolímeros [147, 151, 152, 207, 208] e nenhum estudo em relação aos copolímeros. Xian e Jiang [207] sintetizaram o poli(*p*-hidroxiestireno) e o poli[estireno-*co*-(*p*-hidroxiestireno)] por desmetilação com iodeto de trimetilsililo em clorofórmio a partir do poli(*p*-metoxiestireno) e do poli[estireno-*co*-(*p*-metoxiestireno)], respectivamente. Os resultados mostraram que o grupo metoxilo foi completamente convertido no grupo hidroxilo sem ocorrer reacções secundárias. Daly e Moulay [147] prepararam vários

poli(vinilcatecóis) através da desmetilação do poli(5-vinil-1,3-benzodioxol), poli(3,4-dimetoxiestireno), poli(2,3-dimetoxiestireno) e poli(4-vinil-1,3-benzodioxol) com tricloreto de boro em diclorometano. A estabilidade dos poli(vinilcatecóis) depende da posição do substituinte, por exemplo o poli(3-vinilcatecol) é mais estável do que o poli(4-vinilcatecol). Westwood et al [151] desenvolveram novos materiais poliméricos com propriedades bioadesivas através da desmetilação do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*co*-estireno]] com tribrometo de boro em diclorometano com diferentes proporções molares que variaram entre 1:5, 1:10, 1:15, 1:50 e 1:1000. Dimitrov et al [208] desmetilaram o poli(2,3,5,6-tetraflúor-4-metoxiestireno) e o poli[(2,3,5,6-tetraflúor-4-metoxiestireno)-*b*-poli(2,3,4,5,6-pentaflúorestireno)] com tribrometo de boro em diclorometano e metanol, respectivamente. O grau de conversão da reacção de desmetilação foi ~ 95% no homopolímero e 60 a 84% no copolímero. Bernard et al [152] prepararam várias resinas de poli(vinilcatecol-*co*-divinilbenzeno) através da copolimerização do 3,4-dimetoxiestireno com o divinilbenzeno. O monómero 3,4-dimetoxiestireno foi desmetilado com tribrometo de boro em diclorometano para recuperar as funções hidroxilo do catecol.

*Como referido anteriormente, a informação disponível na literatura em relação aos vários monómeros utilizados é, muitas vezes, escassa e incompleta. Assim, a tentativa de colmatar esta lacuna foi uma das principais motivações deste trabalho.*



## II. MATERIAIS E MÉTODOS

---





# LENHOSULFONATOS

---

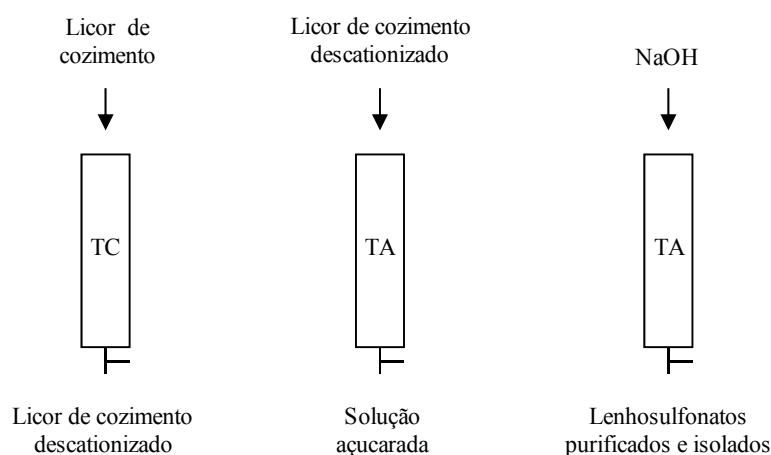
Os licores de cozimento foram cedidos gentilmente pela Companhia de Celulose do Caima S.A. (Constância). Os lenhosulfonatos são os componentes principais do licor de cozimento, seguido das hemiceluloses e de pequenas quantidades de outros compostos. Uma grande parte dos compostos voláteis, como o ácido acético, o ácido fórmico e o furfural, é removida durante a evaporação do licor de cozimento.

## 1. Purificação e isolamento dos lenhosulfonatos

O licor de cozimento foi filtrado com filtros de microfibras com um diâmetro de poro de 1  $\mu\text{m}$  sob vácuo de modo a remover os precipitados formados durante o seu armazenamento. Em seguida, o licor de cozimento filtrado foi purificado e isolado por resinas de troca iónica e membrana de diálise com o objectivo de seleccionar o melhor método em termos do melhor desempenho e baixo custo. Algumas amostras foram liofilizadas num liofilizador Virtis Sentry™.

## 1.1. Resinas de troca iónica

Os lenhosulfonatos foram purificados e isolados com uma resina de troca catiónica Dowex-50-XW2 (100-200 mesh) e uma resina de troca aniónica Amberlite IRA-96 (16-50 mesh). 100 mL de licor de cozimento foram colocados numa resina de troca catiónica, tendo sido desprezada a primeira fracção de 100 mL (pH neutro a ligeiramente ácido). As duas fracções seguintes de 100 mL (pH ácido) designadas por licor de cozimento descationizado foram colocadas numa resina de troca aniónica. As primeiras duas fracções de 100 mL (pH neutro) foram desprezadas, sendo recolhidas três fracções de 100 mL (pH neutro a ligeiramente alcalino) para a produção de xilitol. Após a recolha das fracções de açúcares, os lenhosulfonatos foram recuperados da resina de troca aniónica com o auxílio de uma solução de NaOH com diferentes concentrações (0,1 M, 0,3 M e 0,5 M). A primeira fracção de 100 mL foi desprezada, sendo as quatro fracções seguintes de 100 mL (pH alcalino) recolhidas e neutralizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 24).



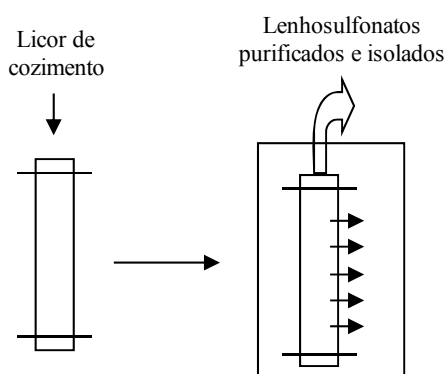
**Figura 24 - Representação esquemática do método de resinas de troca iónica (TC-resina de troca catiónica e TA-resina de troca aniónica).**

A resina de troca catiónica Dowex-50-XW2 (100-200 mesh) foi regenerada e activada com água destilada a pH 6, NaOH 1 M (pH 14), água destilada a pH 12, HCl 1 M (pH 1) e água destilada a pH 6. A resina de troca aniónica Amberlite IRA-96 (16-50 mesh)

foi regenerada e activada com água destilada a pH 6, HCl 1 M (pH 1), água destilada a pH 2, NaOH 1 M (pH 14) e água destilada a pH 6.

## **1.2. Membrana de diálise**

Os lenhosulfonatos foram purificados e isolados por membrana de diálise com porosidades diferentes (2000 NMWCO e 5000 NMWCO). As membranas de diálise foram activadas com água destilada durante 2 h sob agitação. 25 mL de licor de cozimento foram dialisados em água destilada durante 4 h, 8 h, 24 h e 48 h sob agitação (Figura 25). A água destilada na qual a membrana de diálise estava imersa foi trocada de 2 em 2 h.



**Figura 25 - Representação esquemática do método de membrana de diálise.**

## **2. Caracterização do licor fino e lenhosulfonatos**

A composição química, estrutura e propriedades físico-químicas das amostras foram estudadas por diversos métodos e técnicas de caracterização.

## **2.1. Coeficiente de absortividade molar dos lenhosulfonatos**

O coeficiente de absortividade molar foi calculado por espectroscopia ultravioleta/visível (UV/Vis) através da Lei de Beer-Lambert num espectrómetro Jasco V-560 UV/Vis a 273 nm. As soluções utilizadas para a curva de calibração foram preparadas de forma à gama de absorvância variar entre 0,5 e 1,0. A célula de referência foi o solvente usado para dissolver as amostras, isto é, água destilada.

## **2.2. Teor de lenhosulfonatos**

A quantificação de lenhosulfonatos foi determinada pela Lei de Beer-Lambert num espectrómetro Jasco V-560 UV/Vis a 273 nm por espectroscopia ultravioleta/visível. A água destilada foi usada como célula de referência e como solvente para dissolver as amostras.

## **2.3. Teor de cinzas e análise de metais das cinzas**

A percentagem de cinzas foi calculada gravimetricamente por calcinação numa mufla durante 2 h de acordo com as seguintes condições experimentais: velocidade de aquecimento 10°C/min, temperatura final 525°C, velocidade de arrefecimento 40°C/min e temperatura de arrefecimento 40°C.

A quantificação de metais nas cinzas foi determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) num espectrómetro Termo Jarrel Ash. 0,5 mg de amostra foram dissolvidas em 4 mL de ácido nítrico concentrado e colocada durante 15 min num forno microndas. Em seguida, a amostra foi filtrada com um filtro *Whatman* número 2 e recolhida num balão volumétrico de 50 mL perfazendo o volume com água destilada.

## **2.4. Teor de sólidos secos e pH**

O teor de sólidos secos foi calculado gravimetricamente numa estufa a 105°C durante 26 h. O pH foi determinado directamente na amostra homogeneizada à temperatura ambiente através da utilização de um eléctrodo com sonda de temperatura e calibrado com soluções tampão a pH 4 e 7.

## **2.5. Teor de furfural, ácido acético e metanol**

A quantificação de furfural, ácido acético e metanol foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) num sistema de Knauer equipado com uma coluna Hi-PlexH do 8 µm 300 x 7,7 mm do Polymer Laboratories, uma bomba K-1001, um detector de índice de refração K-2401 e um detector UV K-2600. A água foi o eluente utilizado com um fluxo de 0,6 mL/min a 65°C e o padrão interno usado foi o fenol.

## **2.6. Teor de extractáveis e análise da fracção de extractáveis**

A percentagem de extractáveis foi calculada por diferença de peso. 100 mL de amostra foram extraídos três vezes com acetato de etilo. Em seguida, a amostra foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidrido e o solvente foi evaporado até à secura num evaporador rotativo. O extracto resultante foi pesado.

A fracção de extractáveis foi determinada por cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS). 10 mg do extracto resultante foi dissolvido em 300 µL piridina e, em seguida, foram adicionados 50 µL de cloreto de trimetilsililo e 250 µL de N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida. A mistura foi aquecida a 80°C durante 1 h e injectada num cromatógrafo gasoso Trace 2000 Series GC acoplado com um espectrómetro de massa Finnigan Trace MS. As condições experimentais foram: coluna DB-1, gás de arraste hélio (35 cm/s), temperatura do injector 230°C, temperatura inicial da coluna 80°C (3 min), velocidade de aquecimento 5°C/min e temperatura final da coluna 270°C (10 min).

## 2.7. Teor de açúcares neutros

A quantificação dos açúcares foi efectuada por cromatografia gasosa (GC) em duas amostras separadas, uma com o procedimento completo (hidrólise, redução e acetilação) e a outra apenas com parte do procedimento (redução e acetilação). O objectivo foi determinar a percentagem de açúcares (ramnose, fucose, arabinose, xilose, manose, galactose e glucose) e em que forma os açúcares estão presentes na amostra (monómeros ou oligómeros).

O procedimento da quantificação dos açúcares consistiu em:

- hidrólise: 50 mg de amostra foram dissolvidas em 400  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 72%. A amostra foi agitada no vórtex e incubada a 25°C durante 3 h. Em seguida, foi adicionado 4,4 mL de água destilada à amostra, esta foi novamente incubada a 100°C durante 2 h e 30 min e arrefecida em gelo (hidrólise de Saemen [209]).
- redução: 250  $\mu\text{L}$  de padrão interno, 2-desoxiglucose (15,9 mg/mL), foi adicionado à amostra. A 1 mL de amostra foi adicionada 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_3$  a 25% e 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_3$  3 M contendo 150 mg/mL de  $\text{NaBH}_4$ . A amostra foi misturada, incubada a 30°C durante 1 h e arrefecida em gelo. Em seguida, foi adicionado 50  $\mu\text{L}$  de ácido acético glacial à amostra, esta foi agitada no vórtex e arrefecida em gelo (passo repetido duas vezes);
- acetilação: 450  $\mu\text{L}$  de 1-metilimidazol e 3 mL de anidrido acético foram adicionados a 300  $\mu\text{L}$  da amostra. A amostra foi misturada, incubada a 30°C durante 30 min e arrefecida em gelo. 3,75 mL de água destilada e 2,75 mL de diclorometano foram adicionados à amostra. Em seguida, a amostra foi agitada no vórtex e a fase aquosa foi aspirada com o auxílio de uma trompa de vácuo. 3 mL de água destilada e 2 mL de diclorometano foram adicionados à amostra, esta foi agitada no vórtex e a fase aquosa foi aspirada com o auxílio de uma trompa de vácuo. Em seguida, 3 mL de água destilada foi adicionada à amostra com agitação no vórtex. A fase aquosa foi, mais uma vez, aspirada com o auxílio de uma trompa de vácuo (passo repetido três vezes). O solvente orgânico (diclorometano) foi evaporado em corrente de azoto. Por fim, 1 mL de acetona foi adicionada à amostra e evaporada também em corrente de  $\text{N}_2$  (passo repetido duas vezes).

Os padrões utilizados nas curvas de calibração para a quantificação de cada açúcar na amostra foram preparados de modo similar, com a excepção dos padrões não serem

submetidos a hidrólise. As amostras foram analisadas num cromatógrafo gasoso Varian 3350 de acordo com as seguintes condições experimentais: coluna DB-225, gás de arraste hidrogénio (60 cm/s), temperatura do injector 220°C, temperatura inicial da coluna 220°C (4 min), velocidade de aquecimento 25°C/min, temperatura final da coluna 230°C (6 min) e temperatura do detector 230°C.

## **2.8. Teor de grupos sulfónicos e grupos fenólicos**

Os grupos sulfónicos e grupos fenólicos foram calculados por titulação potenciométrica [210]. 50 mg de amostra foram dissolvidos em 20 mL de água destilada. Em seguida, 500 mg de resina Dowex-50-XW2 (50-100 mesh) foram adicionados à mistura preparada anteriormente tendo esta ficado em repouso durante 24 h. A resina Dowex-50-XW2 (50-100 mesh) foi separada da mistura com o auxílio de um buchner e lavada com água destilada. Em seguida, o filtrado e as águas de lavagem foram titulados com LiOH 0,1 M até 3 mL do titulante ter sido usado. O valor do potencial foi registado após a adição de cada gota do titulante. O filtrado e as águas de lavagem foram novamente titulados, mas com HCl 0,1M até 3 mL do titulante ter sido usado. O valor do potencial foi registado após a adição de cada gota do titulante. A resina Dowex-50-XW2 (50-100 mesh) foi previamente lavada com água destilada, NaOH a 10%, água destilada, HCl a 10% e água destilada.

## **2.9. Teor de grupos metoxilos**

Os grupos metoxilos foram determinados por análise quantitativa do iodeto de metilo formado através da reacção dos grupos metoxilo com o HI pelo método de Zeisel-Viebösch-Schwappach [211]. A 20 mg de amostra foram adicionados de forma sequencial 0,5 g de fenol, 1 g de KI e 2 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%. A mistura foi aquecida a 145°C durante 40 min e, em seguida, arrastada para uma solução de Br<sub>2</sub> por uma corrente de azoto de fluxo controlado. O Br<sub>2</sub> foi arrastado com uma solução de acetato de sódio 20% e destruído com ácido fórmico 4%. Por fim, foi adicionado 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% e 5 mL de KI 10%. A

mistura foi titulada com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 M até adquirir a cor rosa, o indicador usado foi o amido.

## **2.10. Teor de carbono, enxofre e hidrogénio**

A análise elementar foi realizada num aparelho Leco CHNS-932 e o padrão utilizado foi o sulfametazina.

## **2.11. Oxidação com permanganato dos lenhosulfonatos**

A oxidação com permanganato foi realizada de acordo com o método de Gellerstedt [212] com algumas alterações. O procedimento foi dividido em quatro etapas:

- alquilação: 40-45 mg de amostra foram dissolvidas em 3,5 mL de etanol, 3,5 mL de 1,2-dimetoxietano e 3 mL de água sob atmosfera de azoto. Em seguida, foi adicionado 2 mL de dietilsulfato à mistura e o pH foi mantido entre 9 e 13 através da adição sucessiva de KOH a 15% durante 12-14 h sempre sob atmosfera de azoto. Por fim, foi adicionado  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,5 M até pH 3 após 30 min foi adicionado KOH a 15% até pH 6,5. A mistura foi evaporada até à secura, dissolvida em álcool *t*-butílico:água (3:1 (v/v)) e evaporada novamente até à secura;

- oxidação com permanganato de potássio: a mistura foi redissolvida em álcool *t*-butílico:água (3:1 (v/v)) e foi adicionado à mesma 40 mL de NaOH 0,5 M, 100 mL de  $\text{NaIO}_4$  0,06 M e 20 mL de  $\text{KMnO}_4$  0,03 M. Em seguida, a mistura foi aquecida e mantida a 82°C durante 6 h tendo sido adicionado, sempre que necessário, 0,20 g de  $\text{KMnO}_4$  e 1,28 g de  $\text{NaIO}_4$  de forma a manter a cor púrpura da mistura. 10 mL de etanol foi adicionado à mistura e a temperatura foi mantida a 82°C durante mais 10 min. Por fim, a mistura foi deixada arrefecer, filtrada num cadinho de vidro nº 4 com sílica (30-70 mesh) e lavada com  $\text{NaHCO}_3$  a 1%. O pH da mistura foi ajustado até 6,2 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9 M e a mistura evaporada até 70-80 mL;



- oxidação com peróxido de hidrogénio: 0,25 mL de DTPA a 0,3%, 20 mL de álcool *t*-butílico:água (1:1 (v/v)), 0,9 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> seco e 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% foram adicionados à mistura e aquecidos a 50°C durante 10 min. Em seguida, foi adicionado 100 mg de MnO<sub>2</sub> e deixado arrefecer à temperatura ambiente durante 2 h. A mistura foi filtrada num cadinho de vidro nº 4, lavada com NaHCO<sub>3</sub> a 1% e o pH foi ajustado até 2 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 M. Por fim, a mistura foi extraída duas vezes com acetona:diclorometano (3:7 (v/v)) e uma vez com acetona:diclorometano (3,5:1,5 (v/v)). As fases orgânicas combinadas foram secas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporadas até 1 mL num evaporador rotativo;

- metilação com diazometano: a mistura foi dissolvida em 5 mL de metanol e 10 mL de éter etílico. O padrão interno, ácido piromelítico, foi adicionado à mistura. Em seguida, o diazometano foi arrastado para a mistura através da corrente de azoto até a cor amarela persistir. A mistura foi deixada durante a noite e, posteriormente, o excesso de diazometano foi evaporado em corrente de azoto. Por fim, a mistura foi evaporada até à secura num evaporador rotativo, redissolvida em éter etílico e purificada por filtração através de uma coluna com sílica (< 35 mesh) que foi previamente lavada com éter etílico e diclorometano;

As amostras foram analisadas por GC/MS num cromatógrafo gasoso Trace 2000 Series GC acoplado com um espectrómetro de massa Finnigan Trace MS de acordo com as seguintes condições experimentais: coluna DB-5, gás de arraste hélio (35 cm/s), temperatura do injetor 220°C, temperatura inicial da coluna 140°C (3 min), velocidade de aquecimento 5°C/min e temperatura final da coluna 260°C (10 min).

## **2.12. Espectroscopia de infravermelho**

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) num espectrómetro Mattson 7020 FTIR. As condições experimentais usadas foram: resolução 4 cm<sup>-1</sup>, varrimentos 64 e pastilha de KBr.

## 2.13. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN de  $^1\text{H}$ ) foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance 300 com uma frequência de 300.1 MHz. As condições experimentais utilizadas foram: tempo de relaxação 1,0 s, varrimentos 400, pulso 10,7  $\mu\text{s}$  e temperatura 30 ou 50°C. As amostras foram dissolvidas em água deuterada com o padrão interno 3-(trimetilsilil)propionato de sódio.

Nos espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) as condições usadas foram: tempo de relaxação 16 s, varrimentos 18000, pulso 4,8  $\mu\text{s}$  e temperatura 30°C ou 50°C. Os espectros foram realizados num espectrómetro Bruker Avance 300 com uma frequência de 75.2 MHz. O padrão interno usado foi acetona:água deuterada (1:20 (v/v)) e as amostras foram dissolvidas em água deuterada.

Os espectros de *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer* (DEPT) foram adquiridos num espectrómetro Bruker Avance 300 com  $\theta = 135^\circ$  onde os sinais negativos correspondem ao carbono secundário ( $\text{CH}_2$ ) e os sinais positivos são atribuídos ao carbono primário ( $\text{CH}_3$ ) e terciário ( $\text{CH}$ ).

Nos espectros de *Heteronuclear Single Quantum Coherence* (HSQC) as condições usadas foram: peso espectral F1 12000 Hz, largura F2 2000 Hz com uma matriz de 2048 x 1024 e um incremento de 128 transientes, tempo de relaxamento entre scans 2,0 s e tempo de relaxamento da transferência de polarização otimizado para  $^1J_{\text{C-H}} = 150$  Hz. Os espectros foram registados num espectrómetro Bruker Avance 300.

Os espectros de *CORrelation SpectroscopY* (COSY) foram realizados num espectrómetro Bruker Avance 300. As condições experimentais utilizadas foram: K x 512 com incrementos transformados em 2 K x 1 K, janela 9,0 ppm nas direcções F1 e F2, e varrimentos 600 por cada  $t_1$ .

## 2.14. Cromatografia de permeação em gel

O peso molecular das amostras foi obtido por cromatografia de permeação em gel (GPC) num sistema de Polymer Laboratories PL-GPC 110 equipado com uma pré-coluna

PL aquagel-OH Guard 8  $\mu\text{m}$ , duas colunas PL aquagel-OH MIXED 8  $\mu\text{m}$  300 x 7,5 mm e um detector de índice de refração. As colunas, o sistema de injeção e o detector foram mantidos a 36°C durante a análise. As colunas foram calibradas com padrões de poliestireno da Pressure Chemical Company com polidispersidade baixa. O  $\text{NaNO}_3$  0,1 M foi o eluente utilizado com um fluxo de 0,9 mL/min. As amostras foram dissolvidas em  $\text{NaNO}_3$  0,1 M com uma concentração de 0,5% (5 mg/mL).

## **2.15. Espectrometria de massa de ionização por electrospray**

As fracções eluídas por GPC foram analisadas por espectrometria de massa de ionização por electrospray (ESI-MS e ESI-MS/MS) em modo negativo num espectrómetro de massa Q-TOF 2 da Micromass. As condições experimentais usadas no registo do espectro de ESI-MS foram: voltagem do capilar 3 kV, voltagem do cone 35 V, temperatura da fonte 80°C, temperatura de dessolvatação 150°C e resolução 10000. Os espectros de ESI-MS/MS foram obtidos utilizando o argón como gás de colisão e variando a energia de colisão entre 20 e 45 eV. Uma solução de metanol:água (1:1 (v/v)) foi utilizada como eluente. As amostras foram dissolvidas numa solução aquosa de amónia 0,01 M e introduzidas na fonte de electrospray com um fluxo de 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

## **2.16. Termogavimetria**

A estabilidade térmica das amostras foi determinada por termogavimetria (TGA) num TGA-50 Schimadzu em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) com um fluxo de 20 mL/min. As amostras foram colocadas num cadinho de platina e a velocidade de aquecimento foi 10°C/min.

## **2.17. Calorimetria diferencial de varrimento**

As amostras foram analisadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) num DSC-50 Schimadzu em cadinhos de alumínio. A atmosfera utilizada foi inerte (N<sub>2</sub>) com um fluxo de 20 mL/min e uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

## **3. Despolimerização oxidativa do licor fino e lenhosulfonatos**

A despolimerização oxidativa com o objectivo de obter produtos de valor acrescentado, como aldeídos aromáticos foi efectuada num reactor Parr 4843 com um sistema automático de controlo de temperatura, pressão e agitação mecânica.

No reactor Parr 4843 foi introduzido 500 mg de amostra e 100 mL de NaOH 0,75 M. Em seguida, a mistura foi aquecida a 150°C e mantida durante 20 min a 6 bar (pressão de oxigénio) sob agitação. As condições experimentais utilizadas foram previamente optimizadas [213]. As reacções foram realizadas sem e com catalisador (100 mg de CuSO<sub>4</sub>).

As amostras foram estudadas por electroforese capilar de zona num sistema Beckman P/ACE MDQ equipado com um detector de matriz de díodos ( $\lambda = 214$  nm) de acordo com as seguintes condições experimentais: capilar de sílica fundida 75  $\mu$ m de diâmetro interno e 50 cm de comprimento (40 cm de comprimento até ao detector); temperatura do capilar 25°C; voltagem 25 kV em sentido directo; intensidade de corrente 250  $\mu$ A; tempo de injeção 3 s; pressão de injeção 0,3 psi; tempo de separação 15 min; electrólito Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>  $4,7 \times 10^{-2}$  M + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>  $2,2 \times 10^{-2}$  M + 8,5 mL de CH<sub>3</sub>CN com um pH final 9,1; padrão interno, etilvanilina,  $2 \times 10^{-4}$  M.

# COMPOSTOS MODELO

---

Os lenhosulfonatos podem ser utilizados como fontes de produtos de valor acrescentado através da conversão de um ou mais grupos funcionais, sendo uma alternativa interessante em relação a outras matérias-primas não renováveis, como o petróleo. Todos os compostos modelo dos produtos de oxidação dos lenhosulfonatos foram obtidos comercialmente com um grau de pureza elevado, tendo sido utilizados sem nenhum tipo de purificação ulterior.

## 4. Polimerização dos compostos modelo

Os compostos modelo dos produtos de oxidação dos lenhosulfonatos foram polimerizados por poliadição e policondensação com o objectivo de produzir poliestirenos (*p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno), poliéteres (éter isobutil vinílico) e poliésteres (ácido vanílico e ácido siríngico). O 3,4-dimetoxiestireno foi ainda copolimerizado com o éter isobutil vinílico e os seus copolímeros foram desmetilados, assim como, o poli(*p*-metoxiestireno) e o poli(3,4-dimetoxiestireno). Todos os monómeros, polímeros e copolímeros foram caracterizados.

## **4.1. *p*-Metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno**

### **4.1.1. Polimerização catiónica**

Os estirenos metoxi substituídos foram polimerizados de acordo com o seguinte procedimento: 1 mL de monómero foi dissolvido em 10 mL de diclorometano durante 15 min. Em seguida, foi adicionado 0,1 mL de iniciador catiónico, tetracloreto de estanho, à mistura. Após 10 min, foi adicionado 1 mL de trietilamina para terminar a reacção. A reacção de polimerização decorreu sempre em atmosfera de azoto, sob agitação e num banho de gelo (0°C). Por fim, o produto obtido foi redissolvido em diclorometano, precipitado num excesso de etanol, separado por filtração e seco na estufa a 40°C.

### **4.1.2. Polimerização radicalar**

Na polimerização dos estirenos metoxi substituídos foram utilizados dois iniciadores radicalares, azobisisobutironitrilo e peróxido de benzoílo. O procedimento é idêntico para os dois iniciadores: 1 mL de monómero, 5 mL de tolueno e 0,09-0,11 g de iniciador foram misturados. A solução foi aquecida e mantida a 75-80°C durante 7 h. A reacção de polimerização decorreu sempre em atmosfera de azoto e sob agitação. Em seguida, a corrente de azoto foi interrompida e a solução foi mantida durante a noite a 75-80°C. Por fim, o produto obtido foi precipitado num excesso de etanol, separado por filtração e seco na estufa a 40°C.

## **4.2. Ácido vanílico e ácido sirínico**

### **4.2.1 Policondensação**

Os ácidos hidroxí aromáticos substituídos foram polimerizados de acordo com o método descrito por Higashi et al [214]: 1,86 g de cloreto de *p*-toluenosulfonilo

(9,75 mmol) foram adicionadas a uma mistura de 15 mL de piridina (185 mmol) e 15 mL de N,N'-dimetilformamida (194 mmol) à temperatura ambiente e sob agitação durante 30 min (solução A). 1,26 g de ácido vanílico (7,49 mmol) foi adicionado a uma mistura de 7,5 mL de piridina (93 mmol) e 7,5 mL de N,N'-dimetilformamida (97 mmol). Esta solução foi aquecida a 110°C e agitada durante 5 min (solução B). Em seguida, a solução A foi adicionada à solução B. A solução resultante foi mantida a 110°C e agitada durante 22 h. Por fim, o produto obtido foi precipitado num excesso de metanol, separado por filtração e seco na estufa a 40°C. O procedimento efectuado para a policondensação do ácido sirínico é similar ao anterior.

### **4.3. Éter isobutil vinílico**

#### **4.3.1. Polimerização catiónica**

A polimerização do éter isobutil vinílico foi realizada de modo similar à polimerização catiónica dos estirenos metoxi substituídos (capítulo 4.1.1) com algumas alterações. A reacção de polimerização foi terminada após 1 h pela adição de 1 mL de trietilamina. Em seguida, a solução resultante foi extraída três vezes com água e a fase orgânica foi evaporada até à secura num evaporador rotativo a 60°C. Por fim, o produto obtido foi evaporado sob alto vácuo durante 14 h a 60°C.

### **4.4. 3,4-Dimetoxiestireno + éter isobutil vinílico**

#### **4.4.1. Copolimerização catiónica**

O 3,4-dimetoxiestireno e o éter isobutil vinílico foram copolimerizados com proporções diferentes (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) de acordo com o seguinte procedimento: 1,5 mL de 3,4-dimetoxiestireno e 5,2 mL de éter isobutil vinílico foram dissolvidos em 50 mL de diclorometano durante 15 min. Em seguida, foi adicionado 0,25 mL de iniciador

catiônico, tetracloreto de estanho, à mistura. Após 1 h, foi adicionado 1 mL de trietilamina para terminar a reação. A reação de polimerização decorreu sempre em atmosfera de azoto, sob agitação e num banho de gelo (0°C). Em seguida, a solução resultante foi extraída três vezes com água e a fase orgânica foi evaporada até à secura num evaporador rotativo a 60°C. Por fim, o produto obtido foi evaporado sob alto vácuo durante 14 h a 60°C. O procedimento anterior corresponde à copolimerização 20:80, sendo idêntico para as copolimerizações 50:50 e 80:20.

## **4.5. Poli(*p*-metoxiestireno), poli(3,4-dimetoxiestireno), poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)]**

### **4.5.1. Desmetilação dos grupos metoxilos**

Os poliestirenos e os copolímeros foram desmetilados de acordo com o método descrito por Dimitrov et al [208]: 0,98 g de poli(*p*-metoxiestireno) (7,28 mmol) foram dissolvidos em 20 mL de diclorometano durante 5 min (solução A). A solução A foi colocada num banho de gelo durante 10 min sob agitação. 2 mL de tribrometo de boro (21,84 mmol) foi dissolvido em 5 mL de diclorometano (solução B). A solução B foi adicionada à solução A. A solução resultante foi mantida sob atmosfera de azoto e agitada durante 22 h à temperatura ambiente. Em seguida, a solução resultante foi refluxada durante 5 h sob agitação. A solução resultante foi adicionada a 100 mL de água colocados num banho de gelo e agitada durante 1 h à temperatura ambiente. Por fim, a solução resultante foi extraída três vezes com acetato de etilo, seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidrido e evaporada até à secura num evaporador rotativo. O procedimento efectuado para a desmetilação do poli(3,4-dimetoxiestireno) e poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) é similar ao anterior variando apenas a quantidade de tribrometo de boro utilizado (3 equivalentes por cada grupo -OCH<sub>3</sub> a remover).



## **5. Caracterização dos monómeros e polímeros**

### **5.1. Espectroscopia de infravermelho**

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FTIR-ATR) num espectrómetro FT-IR System Spectrum Bx equipado com um suporte *golden gate*. As condições experimentais usadas foram: resolução  $4\text{ cm}^{-1}$  e varrimentos 32.

### **5.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de protão foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance 300 com uma frequência de 300.13 MHz. As condições experimentais utilizadas foram: tempo de relaxação 1,0 s, varrimentos 80, pulso 10,9  $\mu\text{s}$  e temperatura ambiente.

Nos espectros de ressonância magnética nuclear de carbono as condições usadas foram: tempo de relaxação 1,5 s, varrimentos 600, pulso 4,5  $\mu\text{s}$  e temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance 300 com uma frequência de 75.47 MHz.

As amostras foram dissolvidas em vários solventes deuterados como acetona, clorofórmio, dimetilsulfóxido e 1,1,1,3,3,3-hexaflúor-2-propanol de acordo com a sua solubilidade. O padrão interno utilizado foi sempre o tetrametilsilano.

Os poliésteres foram também analisados por RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, devido à fraca solubilidade dos mesmos. Os espectros foram obtidos num espectrómetro Bruker 400 Avance III a 9 KHz com campo magnético 9,4 T em CP/MAS. As condições experimentais utilizadas foram: tempo de aquisição 30,0 ms, tempo de entre pulsos 5 s, pulso 3,5  $\mu\text{s}$ .

O grau de polimerização (DP) do poli(*p*-metoxiestireno) e do poli(3,4-dimetoxiestireno) produzidos por polimerização radicalar com os iniciadores

azobisisobutironitrilo e peróxido de benzoílo foi calculado pelos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  através das seguintes equações [215]:

$$\text{DP} = \frac{A'_{\text{Hmetoxilos}}}{A'_{\text{Halifáticos}}} \quad (\text{azobisisobutironitrilo})$$

$$\text{DP} = \frac{A'_{\text{Hmetoxilos}}}{A'_{\text{Haromáticos}}} \quad (\text{peróxido de benzoílo})$$

onde  $A'$  = área dos prótons / nº de prótons. O *p*-metoxiestireno e o 3,4-dimetoxiestireno possuem 3 e 6 prótons metoxilos, respectivamente; enquanto, o azobisisobutironitrilo e o peróxido de benzoílo possuem 6 prótons alifáticos e 5 prótons aromáticos, respectivamente.

A composição química (%) do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) foi calculada pelo espectro de RMN de  $^1\text{H}$  através da seguinte equação [202]:

$$\% = \frac{A'_{\text{Haromáticos}}}{\sum A'_{\text{Halifáticos}}}$$

onde  $A'$  = área dos prótons / nº de prótons. O 3,4-dimetoxiestireno possui 3 prótons aromáticos e 3 prótons alifáticos, e o éter isobutil vinílico possui 12 prótons alifáticos.

### 5.3. Termogavimetria

A estabilidade térmica dos polímeros foi determinada por termogavimetria num TGA-50 Shimadzu Thermogravimetric Analyzer em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) com um fluxo de 20 mL/min. As amostras foram colocadas num cadinho de platina e a velocidade de aquecimento foi 10°C/min. Os poliestirenos foram também estudados em atmosfera oxidativa (ar).

A temperatura de degradação inicial foi definida como a temperatura correspondente à perda de ~ 2% massa. No entanto, no caso do poli(éter isobutil vinílico) e do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) este valor variou devido à eliminação de solventes residuais. Por sua vez, a temperatura de degradação corresponde ao mínimo da curva da primeira derivada das curvas de TGA.

## **5.4. Calorimetria diferencial de varrimento**

Todas as amostras foram analisadas por calorimetria diferencial de varrimento num DSC-50 Schimadzu, poliestirenos e poliésteres, e num DSC Diamond PerkinElmer, poli(éter isobutil vinílico) e poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)). O equipamento utilizado foi diferente devido à temperatura inicial dos ensaios realizados no DSC Diamond PerkinElmer ser inferior à temperatura ambiente. As amostras foram colocadas num cadinho de alumínio e estudadas em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) com um fluxo de 20 mL/min, tendo sido registadas duas corridas com uma velocidade de 10°C/min (aquecimento (1º ciclo) e arrefecimento (2º ciclo)). Os poliestirenos foram também estudados em atmosfera oxidativa (ar).

## **5.5. Cromatografia de permeação em gel**

O peso molecular dos polímeros foi obtido por cromatografia de permeação em gel num sistema Polymer Laboratories PL-GPC 110 equipado com uma pré-coluna Plgel 10 µm, duas colunas Plgel MIXED D 10 µm 300 x 7,5 mm e um detector de índice de refração. As colunas, o sistema de injeção e o detector foram mantidos a 50°C durante a análise. As colunas foram calibradas com padrões de poliestireno da Pressure Chemical Company com polidispersidade baixa. O tetrahidrofurano foi o eluente utilizado com um fluxo de 0,9 mL/min. Os polímeros foram dissolvidos em tetrahidrofurano com uma concentração de 0,5% (5 mg/mL).

## 5.6. Difracção de raios-X

Os poliésteres foram ainda caracterizados por difracção de raios-X (XRD) num difractómetro Philips X'Pert MPD com uma fonte de Cu-K $\alpha$  (40 kV, 50 mA). As condições experimentais utilizadas foram: comprimento de onda 0,154 nm, passo 0,02 ° e velocidade de varrimento 200 s/ passo.

O grau de cristalinidade (%) foi calculado através da seguinte equação [216]:

$$\% = \frac{A'_{\text{cristalina}}}{A'_{\text{total}}}$$

onde  $A'_{\text{cristalina}}$  = área dos picos cristalinos e  $A'_{\text{total}}$  = área dos picos cristalinos + área da zona amorfa. Os picos cristalinos e a zona amorfa foram recortados e, em seguida, foram pesados individualmente (picos cristalinos) e em conjunto (picos cristalinos + zona amorfa). Por fim, o valor da área cristalina e da área total foi determinado de forma aproximada através da gramagem do papel (80 g/m<sup>2</sup>).

## 5.7. Espectroscopia ultravioleta/visível

Os espectros de ultravioleta/visível no estado sólido foram obtidos num espectrómetro Jasco V-560 UV/Vis apenas para os ésteres e os poliésteres. As condições experimentais usadas foram: largura da banda 5,0 nm e célula de referência sulfato de bário.



### **III. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---







# LENHOSULFONATOS

---

## 1. Licor de cozimento ao sulfito ácido

O licor de cozimento ao sulfito ácido foi analisado em termos do teor de cinzas, extractáveis, compostos voláteis, açúcares e lenhosulfonatos. A composição química do licor fino (LF), recolhido após passagem por um evaporador (evaporador 7), e do licor grosso (LG), recolhido após passagem por sete evaporadores, está apresentada na Tabela 17. Neste trabalho, o LF foi estudado mais detalhadamente com o objectivo de aumentar as suas aplicações na indústria da pasta de papel. Actualmente, a única utilização do LF é a sua evaporação para obter o LG o qual possui inúmeras aplicações como na construção civil, indústria alimentar, entre outros.

Os resultados obtidos mostram que o LF e o LG são constituídos principalmente por componentes não voláteis como lenhosulfonatos, açúcares e cinzas. O ácido acético e o furfural são os componentes voláteis mais abundantes. Os dois licores de cozimento mostram valores diferentes entre a razão do teor de lenhosulfonatos ( $\sim 5,6$ ) e a razão do teor seco ( $\sim 4,4$ ). Este resultado pode ser explicado pela formação de produtos de condensação do furfural, assim como, de extractáveis de baixo peso molecular durante a evaporação do LF contribuindo para um aumento desproporcionado do teor de lenhosulfonatos. A maior parte de ácido acético é eliminada durante a evaporação do LF, permanecendo apenas uma pequena quantidade (0,3%) que pode ser devido à deacetilação dos oligossacarídeos da xilose uma vez que a maior fonte de ácido acético na madeira do

eucalipto é as glucoronoxilanas acetiladas [209]. Os dois licores de cozimento apresentam uma grande quantidade de açúcares, sendo constituídos principalmente por pentoses (arabinose e xilose). Este resultado não é surpreendente devido às glucuroxilanas serem as hemiceluloses mais abundantes na madeira do eucalipto [209]. No LF, a xilose está presente na forma de monossacarídeos (70%) e oligossacarídeos (30%); enquanto, no LG a xilose está presente apenas na forma de monossacarídeos (> 90%). Durante a evaporação do LF, uma quantidade significativa de pentoses (~ 0,5) foi degradada a furfural e seus produtos de condensação. Este resultado explica a discrepância entre a razão do teor de pentoses (~ 2,6) e a razão do teor seco (~ 4,4) nos dois licores de cozimento.

**Tabela 17 - Composição química do LF e LG da madeira do *Eucalyptus globulus*.**

<b>Composição Química</b>	<b>LF</b>	<b>LG</b>
pH	2,9	3,7
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,18	1,48
Sólidos secos (%)	12,8	56,8
Cinzas (%)	2,8	13,8
Furfural (%)	0,2	vestígios
Metanol (%)	< 0,1	vestígios
Ácido acético (%)	0,8	0,3
Extractáveis (%)	0,1	0,3
Lenhosulfonatos (%)	5,9	32,9
Hidratos de carbono (%)	3,2	9,1
Ramnose (%)	0,1	0,2
Arabinose (%)	0,1	0,3
Xilose (%)	2,1	5,5
Manose (%)	0,1	0,3
Galactose (%)	0,5	2,1
Glucose (%)	0,3	0,7

A composição das cinzas no LG foi analisada, sendo os sais de magnésio (2,5 g/100 g) os componentes inorgânicos mais abundantes, seguido dos sais de sódio

(250 mg/100 g), cálcio (230 mg/100 g), potássio (200 mg/100 g) e silício (70 mg/100 g). Os sais de sódio, cálcio, potássio e silício estão presentes na madeira original; enquanto, os sais de magnésio são provenientes da base utilizada durante o cozimento ao sulfito ácido.

Os extractáveis solúveis em acetato de etilo no LG foram também determinados (Tabela 18). Os resultados mostram que o ácido gálico, ácido tetracosanóico e  $\beta$ -sitosterol são os extractáveis presentes em maior quantidade correspondentes aos fenólicos, ácidos gordos e esteróis, respectivamente.

**Tabela 18 - Extractáveis solúveis em acetato de etilo do LG da madeira do *Eucalyptus globulus*.**

<b>Compostos</b>	<b>mg/100 g de licor</b>
Pirogalol	9,3
Ácido vanílico	0,9
Ácido azeláico	0,2
Ácido siríngico	5,4
Ácido gálico	102,0
Ácido palmítico	0,2
Ácido tetracosanóico	0,6
Ácido hexacosanóico	0,3
Ácido elágico	1,8
$\beta$ -sitosterol	4,5
$\beta$ -sitostanol	0,6

## **2. Purificação e isolamento dos lenhosulfonatos**

Os lenhosulfonatos foram purificados e isolados do LF por dois métodos distintos (resinas de troca iónica e membrana de diálise) e, em seguida, liofilizados, analisados por química molhada e caracterizados por espectroscopia de ultravioleta/visível, espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear com a finalidade de seleccionar o melhor método de purificação.

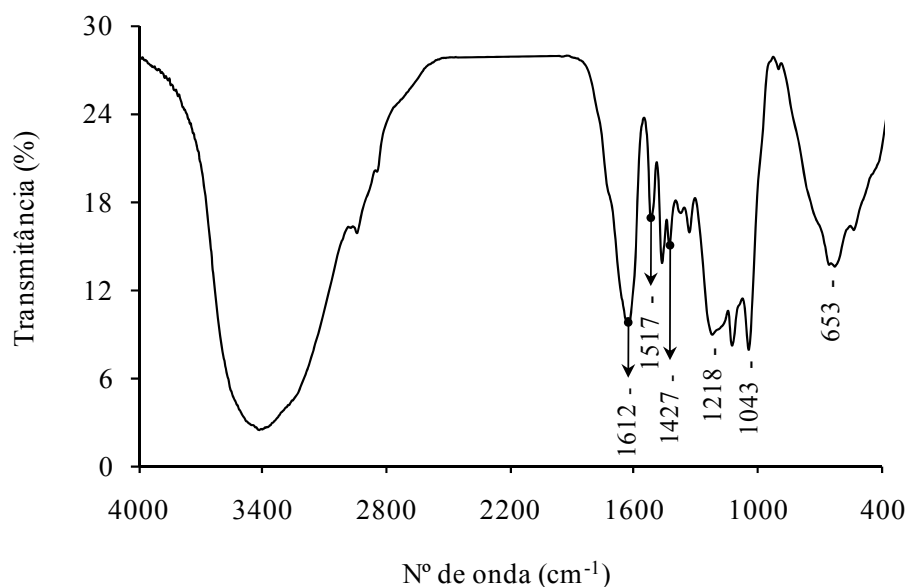
### Resultados e Discussão

A purificação e isolamento dos lenhosulfonatos por resinas de troca iônica consistiram na recolha de quatro fracções 100 mL com o auxílio de uma solução de NaOH. Por sua vez, os lenhosulfonatos foram também purificados e isolados por diálise. Os resultados mostram que o melhor método de purificação e isolamento dos lenhosulfonatos é por membrana de diálise 2000 NMWCO após 8 h (LSF0), devido ao melhor compromisso entre a concentração de lenhosulfonatos e o teor de cinzas (Tabela 19).

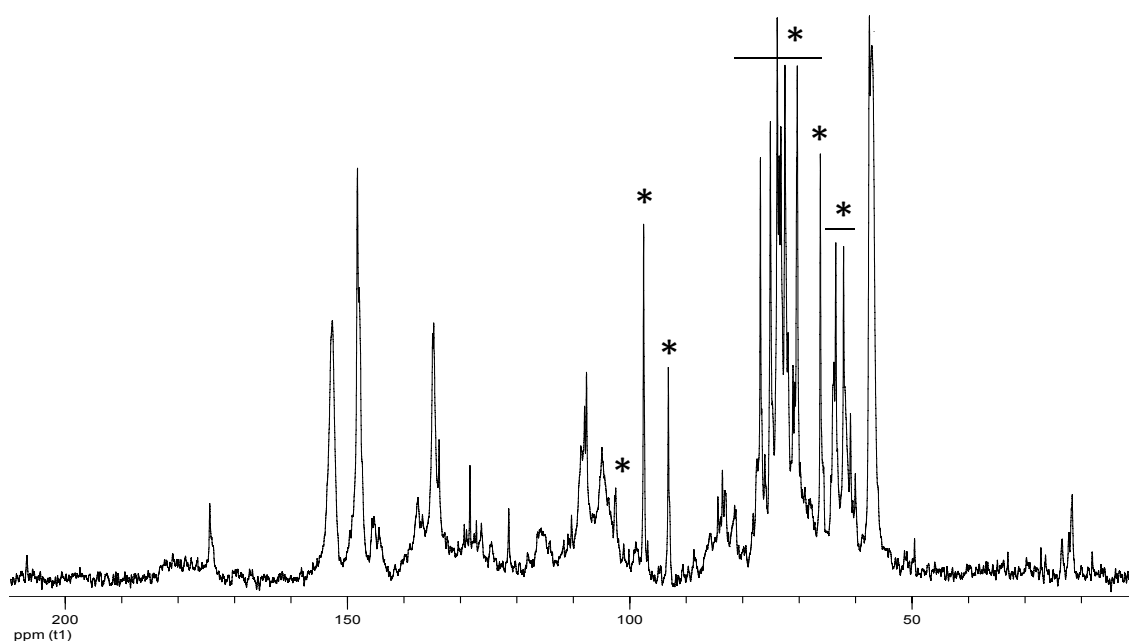
**Tabela 19 - Concentração de lenhosulfonatos e teor de cinzas dos lenhosulfonatos purificados e isolados do LF da madeira do *Eucalyptus globulus* por resinas de troca iônica e membrana de diálise 2000 NMWCO.**

<b>Resinas de Troca Iônica</b> <b>[NaOH] = 0,1 M</b>	<b>Concentração de</b> <b>Lenhosulfonatos (g/L)</b>	<b>Teor de Cinzas</b> <b>(%)</b>
1ª fracção	0,171	51,7
2ª fracção	0,131	62,6
3ª fracção	0,128	58,5
4ª fracção	0,138	58,9
<b>Resinas de Troca Iônica</b> <b>[NaOH] = 0,3 M</b>	<b>Concentração de</b> <b>Lenhosulfonatos (g/L)</b>	<b>Teor de Cinzas</b> <b>(%)</b>
1ª fracção	0,143	55,6
2ª fracção	0,135	57,1
3ª fracção	0,310	40,8
4ª fracção	0,227	70,1
<b>Resinas de Troca Iônica</b> <b>[NaOH] = 0,5 M</b>	<b>Concentração de</b> <b>Lenhosulfonatos (g/L)</b>	<b>Teor de Cinzas</b> <b>(%)</b>
1ª fracção	0,126	59,4
2ª fracção	0,150	49,4
3ª fracção	0,151	72,8
4ª fracção	0,098	74,7
<b>Membrana de Diálise</b> <b>2000 NMWCO</b>	<b>Concentração de</b> <b>Lenhosulfonatos (g/L)</b>	<b>Teor de Cinzas</b> <b>(%)</b>
4 h	0,225	20,2
8 h	0,178	16,4
24 h	0,150	13,7

O espectro de FTIR do LSF0 (Figura 26) confirma a presença dos grupos sulfônicos (1218, 1043 e 653  $\text{cm}^{-1}$ ) e estrutura aromática característica da lenhina (1612, 1517 e 1427  $\text{cm}^{-1}$ ) [217-219]. Este resultado é ainda corroborado pelo espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 27), no qual pode ser observado uma grande quantidade de estruturas aromáticas características da lenhina (160 a 104 ppm) e açúcares (103 a 57 ppm) [220].



**Figura 26 - Espectro de FTIR do LSF0 da madeira do *Eucalyptus globulus*.**



**Figura 27 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em água deuterada do LSF0 da madeira do *Eucalyptus globulus* (\* açúcares).**

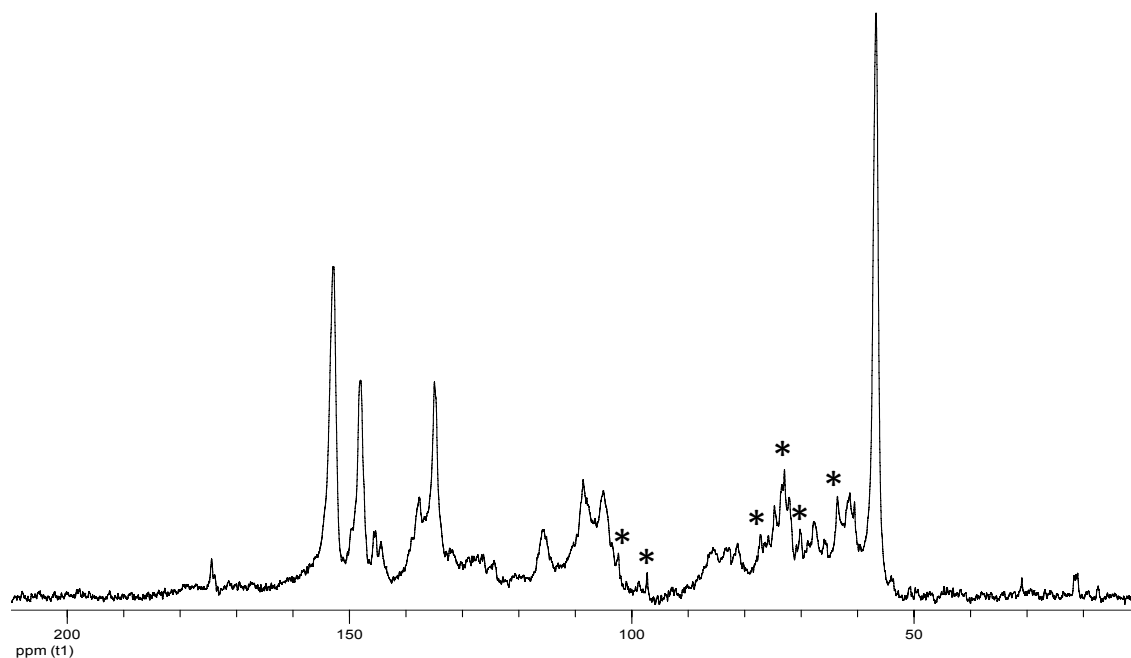
Os valores obtidos para o LSF0 são aceitáveis, mas a quantidade de açúcares presentes é ainda significativa. Na tentativa de aumentar o grau de pureza, os lenhosulfonatos foram purificados e isolados com uma membrana de diálise de maior porosidade, 5000 NMWCO (LSF). Os resultados obtidos para o LSF mostram uma maior concentração de lenhosulfonatos e um menor teor de cinzas (Tabela 20). A quantidade de açúcares no LSF também diminuiu significativamente como é possível observar pela intensidade dos picos entre 103 e 57 ppm do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 28).

**Tabela 20 - Concentração de lenhosulfonatos e teor de cinzas do LSF0 e LSF da madeira do *Eucalyptus globulus*.**

<b>Membrana de Diálise</b>	<b>Concentração de</b>	<b>Teor de Cinzas</b>
<b>2000 NMWCO</b>	<b>Lenhosulfonatos (g/L)</b>	<b>(%)</b>
4 h	0,225	20,2
8 h	0,178	16,4

<b>Membrana de Diálise</b>	<b>Concentração de</b>	<b>Teor de Cinzas</b>
<b>5000 NMWCO</b>	<b>Lenhosulfonatos (g/L)</b>	<b>(%)</b>
4 h	0,247	6,7
8 h	0,271	7,9



**Figura 28 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em água deuterada do LSF da madeira do *Eucalyptus globulus* (\* açúcares).**

A análise por FTIR do LSF confirmou, mais uma vez, a presença dos grupos sulfônicos ( $1222$ ,  $1041$  e  $653\text{ cm}^{-1}$ ) e aromáticos ( $1608$ ,  $1506$  e  $1427\text{ cm}^{-1}$ ) nas unidades estruturais da lenhina (Figura 29). De acordo com os resultados obtidos é possível afirmar que o melhor método para a purificação e o isolamento dos lenhosulfonatos do LF é por membrana de diálise 5000 NMWCO durante 8 h.

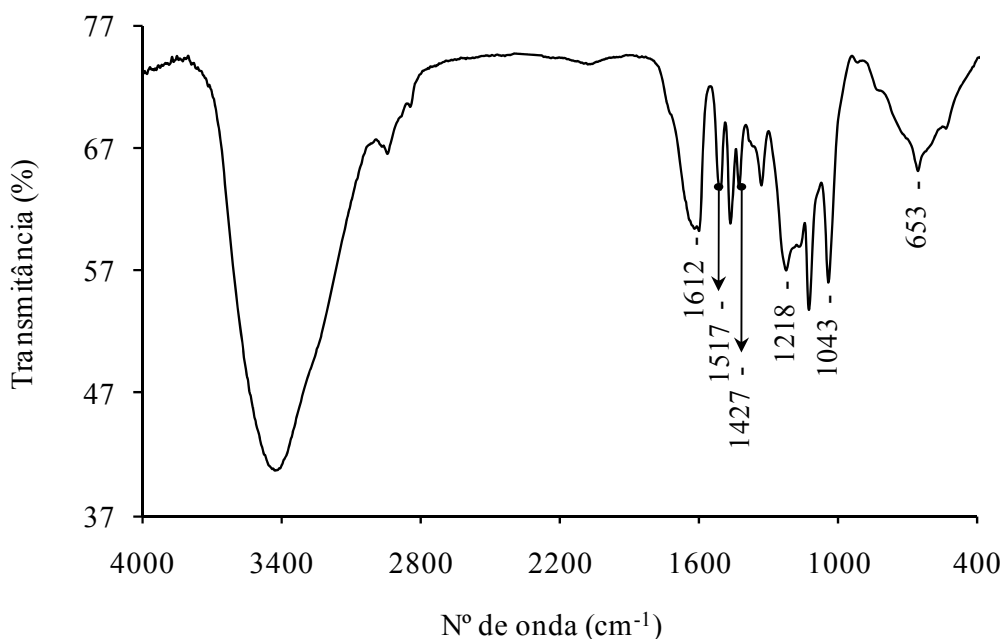


Figura 29 - Espectro de FTIR do LSF da madeira do *Eucalyptus globulus*.

### 3. Caracterização do licor fino e lenhosulfonatos

#### 3.1. Composição química

O licor fino antes (LFF) e após (LSF) purificação e isolamento dos lenhosulfonatos por membrana de diálise 5000 NMWCO durante 8 h foram liofilizados e analisados por química molhada e espectroscopia de ultravioleta/visível (Tabela 21). Os resultados obtidos mostram que o LFF possui uma maior quantidade de cinzas, de grupos sulfônicos e de açúcares uma vez que durante a diálise os compostos de baixo peso molecular são removidos através dos poros da membrana de diálise. Por sua vez, o LSF apresenta um

maior teor de carbono que é concordante com o menor teor de cinzas e, consequentemente, com um maior grau de pureza. O LFF e LSF mostram um maior teor de pentoses, essencialmente xilose, do que de hexoses.

Os lenhosulfonatos do LG foram também purificados e isolados por membrana de diálise 2000 NMWCO durante 8 h (LSG) e, em seguida, foram liofilizados e analisados por química molhada e espectroscopia de ultravioleta/visível (Tabela 21). A porosidade da membrana de diálise utilizada para purificar e isolar os lenhosulfonatos dos dois licores de cozimento (LF e LG) foi diferente devido à presença, ainda, de uma quantidade considerável de açúcares no LSF0 (Figura 27). No LSF, o diâmetro dos poros da membrana de diálise é superior conduzindo à perda de compostos de baixo peso molecular e, consequentemente, a um menor teor de grupos sulfônicos e açúcares do que no LSG.

**Tabela 21 - Composição química do LFF, LSF e LSG da madeira do *Eucalyptus globulus*.**

<b>Composição Química</b>	<b>LFF</b>	<b>LSF</b>	<b>LSG</b>
Teor de Cinzas (%)	23,6	6,9	8,2
Grupos sulfônicos - SO <sub>3</sub> H (%)	19,5	11,2	19,8
Grupos fenólicos - OH (%)	1,9	1,4	1,9
Hidratos de carbono (%)	16,5	4,1	7,3
Ramnose (%)	0,5	0,3	0,2
Fucose (%)	0,1	< 0,1	< 0,1
Arabinose (%)	0,4	< 0,1	0,4
Xilose (%)	12,0	2,7	5,0
Manose (%)	0,5	0,2	0,3
Galactose (%)	1,6	0,5	0,8
Glucose (%)	1,2	0,4	0,6
C (%)	35,9	48,2	39,1
H (%)	6,4	5,6	5,8
S (%)	6,6	5,5	7,6



### 3.2. Fórmula empírica

A fórmula empírica do licor de cozimento ao sulfito ácido por unidade de fenilpropano é  $C_9H_xO_yS_z(SO_3H)_m(OCH_3)_n$  e permite calcular a massa molecular média da unidade de fenilpropano ( $M_{ufp}$ ). Esta fórmula é determinada através dos valores da análise elementar e do teor de grupos metoxilo. O LFF e o LSF apresentam as seguintes fórmulas empíricas:  $C_9H_{17,28}O_{9,74}S_{0,77}(SO_3H)_{0,90}(OCH_3)_{2,24}$  ( $M_{ufp} = 375$  g/mol) e  $C_9H_{9,77}O_{3,92}S_{0,10}(SO_3H)_{0,36}(OCH_3)_{1,51}$  ( $M_{ufp} = 260$  g/mol), respectivamente. As duas amostras apresentam um teor de hidrogénio e oxigénio muito elevado que pode ser explicado pela presença de água que não foi totalmente eliminada por liofilização, assim como, pelo teor de açúcares (Tabela 21). O teor de enxofre neutro, que não está incluído na composição dos grupos sulfónicos, é muito discrepante nas duas amostras. O enxofre neutro parece ter apenas origem inorgânica, uma vez que a quantidade de cinzas é muito superior no LFF (Tabela 21). Outra diferença significativa é o teor de grupos sulfónicos e metoxilos que é condizente com o facto de o LSF ter sido purificado e isolado por membrana de diálise (eliminação de maior quantidade de compostos de baixo peso molecular). A fórmula empírica do LSG ( $C_9H_{13,20}O_{5,61}S_{0,02}(SO_3H)_{0,79}(OCH_3)_{1,59}$  ( $M_{ufp} = 325$  g/mol) também mostra um teor de hidrogénio e oxigénio muito elevado que pode ser explicado pela presença de água e pelo teor de açúcares. Uma diferença significativa entre as fórmulas empíricas do LSF e LSG é o teor de enxofre neutro que, neste caso, não pode ter apenas origem inorgânica devido à quantidade de cinzas ser superior no LSG. Este resultado sugere que durante a evaporação do LF ocorreram algumas diferenças estruturais. O teor de grupos sulfónicos é também discrepante nas duas amostras, sendo concordante com o facto de o LSG ter sido purificado e isolado por membrana de diálise de menor porosidade (eliminação de menor quantidade de compostos de baixo peso molecular).

### 3.3. Análise estrutural

As amostras foram caracterizadas em termos estruturais por oxidação com permanganato, cromatografia de permeação em gel, espectrometria de massa de ionização

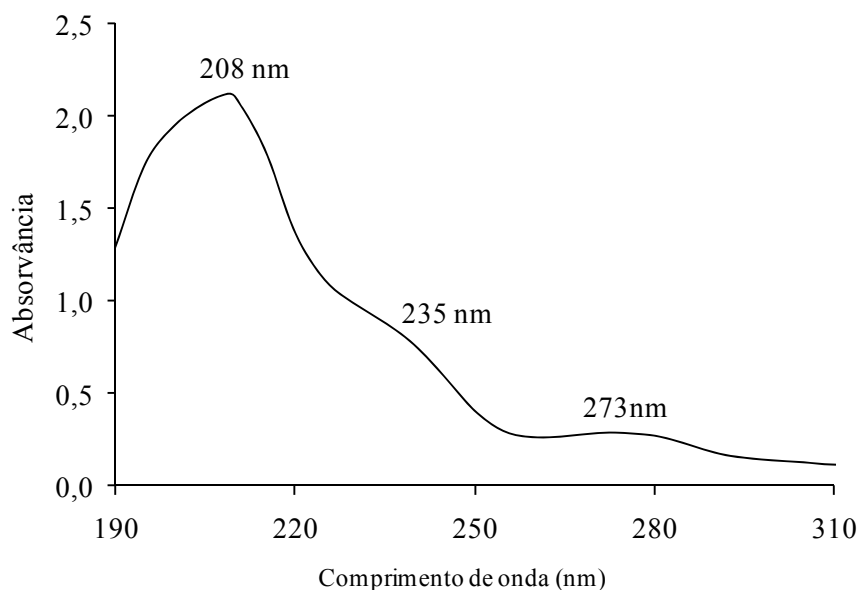
por electrospray e várias técnicas espectroscópicas como ultravioleta/visível, infravermelho e ressonância magnética nuclear 1D/2D.

### **3.3.1. Espectroscopia de ultravioleta/visível**

A lenhina devido à sua natureza aromática absorve fortemente na região do ultravioleta exibindo máximos de absorvância característicos, sendo o seu espectro composto por bandas de absorção correspondentes às diferentes unidades de fenilpropano que constituem a lenhina. O espectro de UV/Vis típico da lenhina apresenta um máximo de absorção a 205 nm, um ombro na região dos 230 nm e outro máximo de absorção a 280 nm [29, 221]. A banda a 205 nm é atribuída à banda primária dos compostos aromáticos, sendo esta banda de absorção responsável pela confirmação do carácter aromático da lenhina [222]. A banda a 280 nm está associada a grupos hidroxilo livres ou eterificados [221]. O máximo de absorção desta banda varia significativamente com a existência de substituintes no anel aromático e duplas ligações na cadeia lateral das unidades base da lenhina [221, 223, 224]. A localização e a intensidade das bandas de absorção dependem das características estruturais da lenhina, tais como substituintes do anel aromático, existência de duplas ligações conjugadas com o anel aromático, entre outras, da sua modificação química e do solvente usado durante o registo do espectro [223, 225].

Os resultados obtidos mostram que o espectro de UV/VIS do LSF é similar ao espectro da lenhina (Figura 30), apresentando duas bandas de absorção com dois máximos característicos a 208 nm ( $\epsilon = 84,9 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) e 273 nm ( $\epsilon = 7,4 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), e um ombro a 235 nm ( $\epsilon = 24,5 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). As unidades estruturais características da lenhina apresentam máximos de absorção diferentes a 270 e a 280 nm para as unidades S e G, respectivamente [226, 227]. O máximo de absorção a 273 nm corrobora que o LSF é oriundo da madeira de folhosas (*Eucalyptus globulus*), uma vez que este tipo de madeira possui um maior teor de unidades S em relação às unidades G [4]. As lenhinas sulfonadas provenientes da madeira de resinosas e folhosas apresentam coeficientes de absorção a 270 e 280 nm, respectivamente, entre 12 e 10  $\text{L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [29]. O coeficiente de absorção a 273 nm obtido para o LSF é inferior, esta discrepância pode estar relacionada com a presença dos produtos de degradação dos açúcares como o furfural ou o hidroximetilfurfural [228].

O LSG apresenta um espectro de UV/Vis idêntico ao espectro obtido para o LSF; no entanto, os coeficientes de absorção dos dois tipos de lenhosulfonatos são diferentes ( $\epsilon_{208} = 39,5 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{235} = 16,5 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  e  $\epsilon_{273} = 5,4 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Este resultado pode ser explicado por algumas diferenças estruturais e também devido à quantidade de impurezas (açúcares, cinzas, entre outras) que o LSG e o LSF apresentam (Tabela 21).



**Figura 30 - Espectro de UV/Vis em água do LSF da madeira do *Eucalyptus globulus*.**

### **3.3.2. Espectroscopia de infravermelho**

Os espectros de FTIR do LFF, LSF e LSG são similares (Figura 31), a atribuição das bandas de absorção mais características estão apresentadas na Tabela 22. A relação entre as intensidades das bandas a  $1510$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (ligação C=C do anel aromático) pode ser usada para diferenciar o tipo de madeira, por exemplo na lenhina da madeira de resinosas a intensidade da banda a  $1510 \text{ cm}^{-1}$  é muito superior à da banda a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  [29]. A intensidade da banda de absorção a  $1517\text{-}1506 \text{ cm}^{-1}$  é inferior à da banda de absorção a  $1625\text{-}1608 \text{ cm}^{-1}$  confirmando que o LFF, LSF e LSG são provenientes da madeira de folhosas (*Eucalyptus globulus*). Por sua vez, a banda de absorção a  $1222\text{-}1205 \text{ cm}^{-1}$  (ligação S=O dos grupos sulfônicos) é mais intensa no LFF e LSG do que no LSF, confirmando a maior quantidade de grupos sulfônicos no LFF e LSG (Tabela 21).

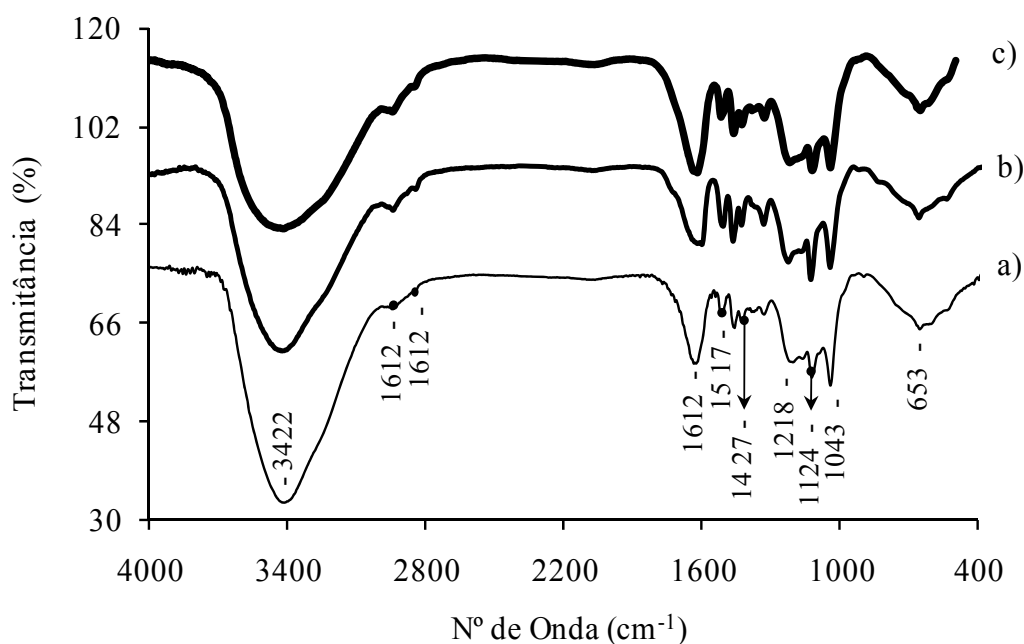


Figura 31 - Espectro de FTIR do: (a) LFF, (b) LSF e (c) LSG da madeira do *Eucalyptus globulus*.

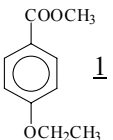
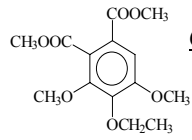
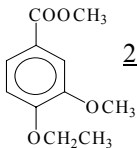
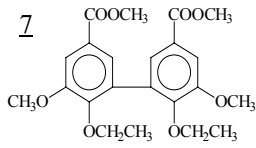
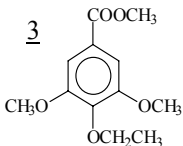
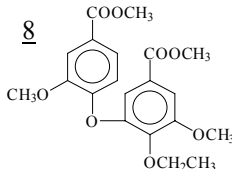
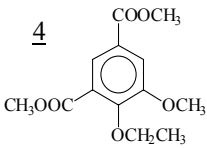
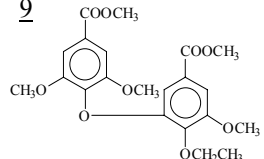
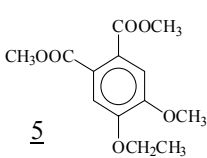
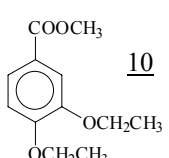
Tabela 22 - Bandas mais características do espectro de FTIR do LFF, LSF e LSG da madeira do *Eucalyptus globulus* [217-219, 229-233].

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda
3428-3413	alongamento O-H (fenol)
2942-2844	alongamento C-H (grupos metilo e metileno)
1625-1608	alongamento C=C (anel aromático, típica)
1517-1506	alongamento C=C (anel aromático, típica)
1463-1457	deformações C-H assimétricas (grupos metilo e metileno)
1427	alongamento C=C e C-H (anel aromático) + deformação C-H
1330-1328	vibração do anel siringilo
1222-1205	alongamento C-C + C-O + C=O e alongamento S=O (grupos sulfônicos)
1124	deformação C-H (aromático) + alongamento C=O
1043-1041	deformações C-H + C-O e alongamento S-OH (grupos sulfônicos)
653	deformação S-OH (grupos sulfônicos)

### 3.3.3. Oxidação com permanganato

As unidades condensadas e não condensadas da lenhina, assim como, os produtos formados durante a oxidação com permanganato foram determinados por GC/MS (Tabela 23).

**Tabela 23 - Abundância relativa dos ácidos carboxílicos (analisados como ésteres etílicos) do LSF e LSG da madeira do *Eucalyptus globulus*\*.**

Produto de oxidação	LSF mol (%)	LSG mol (%)	Produto de oxidação	LSF mol (%)	LSG mol (%)
 <u>1</u>	2 (3)	1	 <u>6</u>	8 (6)	11
 <u>2</u>	24 (18)	14	 <u>7</u>	< 1 (2)	< 1
 <u>3</u>	54 (58)	67	 <u>8</u>	< 1 (1)	< 1
 <u>4</u>	3 (3)	1	 <u>9</u>	2 (7)	4
 <u>5</u>	5 (3)	3	 <u>10</u>	2 (0)	1

\* os dados entre parêntesis correspondem aos obtidos para a lenhina dioxana da madeira do *Eucalyptus globulus* [41]

As unidades estruturais não condensadas do tipo H, G e S originam os ésteres metílicos dos ácidos *p*-hidroxibenzoico (produto 1), vanílico (produto 2) e sirínico

(produto 3), respectivamente [212]. O produto 4 é proveniente das estruturas do tipo fenilcumarano. Os ésteres dos ácidos dicarboxílicos 5 e 6 podem ser atribuídos às estruturas do tipo isolariciresinol ou às estruturas do tipo fenilisocromano, cujas unidades estão unidas por ligações  $\alpha$ -6 e  $\beta$ - $\beta$  [234] ou por ligações  $\beta$ -6 e  $\gamma$ -O- $\alpha$  [235], respectivamente. O produto 7 tem origem em estruturas do tipo bifenilo (5-5); enquanto, os produtos 8 e 9 derivam de estruturas do tipo éter diarílico (4-O-5). O éster do ácido carboxílico (produto 10) indica a presença de estruturas do catecol [236]. Os produtos de oxidação obtidos, ácidos carboxílicos (analisados como ésteres metílicos), podem ser divididos de acordo com as unidades aromáticas que constituem a lenhina: *p*-hidroxifenilo (produto 1), guaiacilo (produtos 2, 4, 5, 7 e 8) e siringilo (produtos 3, 6 e 9). Os produtos 3, 6 e 9 são característicos da lenhina de madeiras folhosas [212], uma vez que a lenhina da madeira de resinosas é constituída, essencialmente, por unidades guaiacilo ( $\geq 95\%$ ) [4].

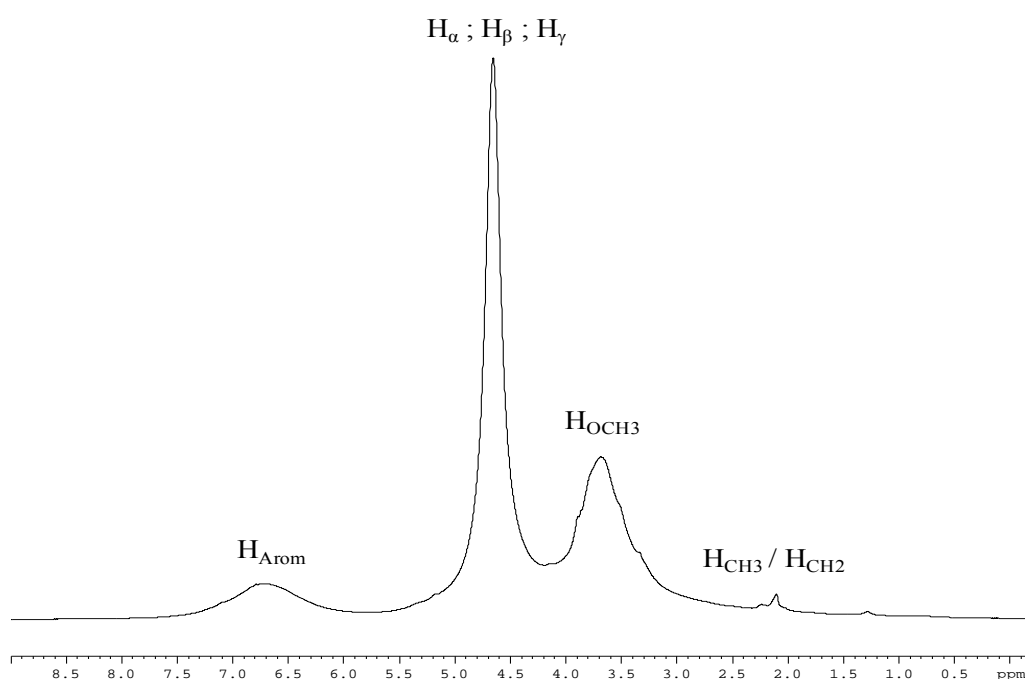
Os produtos de oxidação do LSF apresentam algumas diferenças quando comparados com os da lenhina dioxana da madeira do *Eucalyptus globulus* (EDL) permitindo tirar algumas conclusões sobre o comportamento da lenhina durante o cozimento ao sulfito ácido. O LSF mostra um aumento dos produtos de oxidação 5 e 6, evidenciando a condensação da lenhina no C-6 das unidades estruturais siringilo e guaiacilo. Por sua vez, os produtos de oxidação 7 a 9 no LSF diminuí o que sugere a possibilidade das estruturas do tipo bifenilo (5-5) e éter diarílico (4-O-5) ficarem retidas na pasta durante o cozimento ao sulfito ácido [237]. A identificação do produto de oxidação 10 no LSF indica a presença de taninos condensados difíceis de serem removidos durante a diálise. Esta afirmação é corroborada pelo facto deste produto de oxidação ter sido também identificado na EDL sem eliminação prévia dos taninos condensados [41]. No entanto, a desmetilação das unidades estruturais da lenhina sob as condições do cozimento ao sulfito ácido também pode originar o produto de oxidação 10 [238]. O LSG também apresenta algumas diferenças nos produtos de oxidação quando comparados com os do LSF (Tabela 23) sugerindo que durante a evaporação do LF ocorreram algumas diferenças estruturais.

A abundância relativa das unidades S, G e H, assim como, o tipo de ligações varia significativamente de espécie para espécie, influenciando a reactividade da lenhina nos processos de cozimento [28]. Assim, é importante conhecer a razão S:G:H que pode ser calculada com base nos resultados apresentados na Tabela 23. O grau de condensação da lenhina pode também ser determinado pela razão entre as estruturas não condensadas

(produtos 1 a 3) e as estruturas condensadas (produtos 4 a 9), o qual está relacionado com a maior ou menor facilidade de deslenhificação [1]. Lenhinas com baixo grau de condensação, isto é, lenhinas muito condensadas contêm muitas ligações carbono-carbono e relativamente poucas ligações éter. A razão estruturas não condensadas:estruturas condensadas, nC:C, é inversamente proporcional ao grau de condensação. O LSF possui uma proporção elevada de unidades S em relação às unidades G e H (razão S:G:H = 64:32:2), apresentando uma grande abundância de estruturas não condensadas (razão nC:C = 80:18). O LSG também apresenta diferenças significativas em relação à razão S:G:H (82:18:1), sendo a razão nC:C muito similar (82:19) à do LSF. Este resultado corrobora, uma vez mais, a existência de algumas diferenças estruturais ocorridas durante a evaporação do LF. O LSF e LSG podem ser considerados lenhinas do tipo S/G com uma pequena quantidade de unidades H como a EDL [41].

### **3.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear a 1D**

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do LSF é idêntico ao espectro da lenhina sulfonada (Figura 32), a atribuição dos sinais está apresentada na Tabela 24.

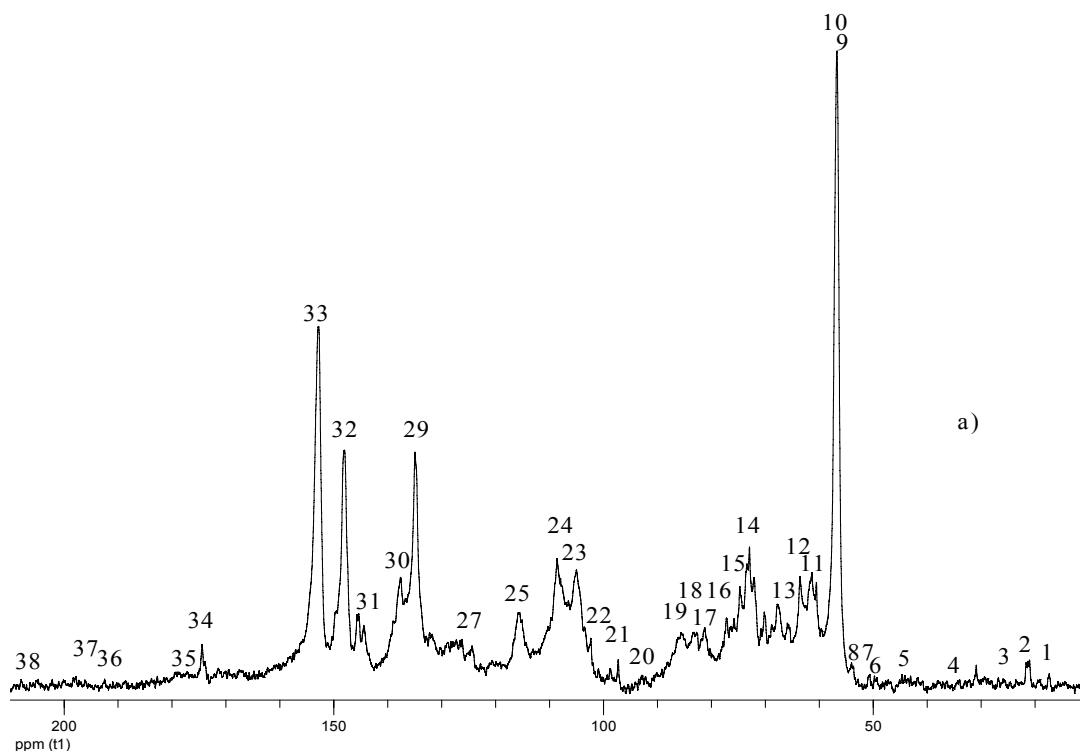


**Figura 32 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em água deuterada do LSF da madeira do *Eucalyptus globulus*.**

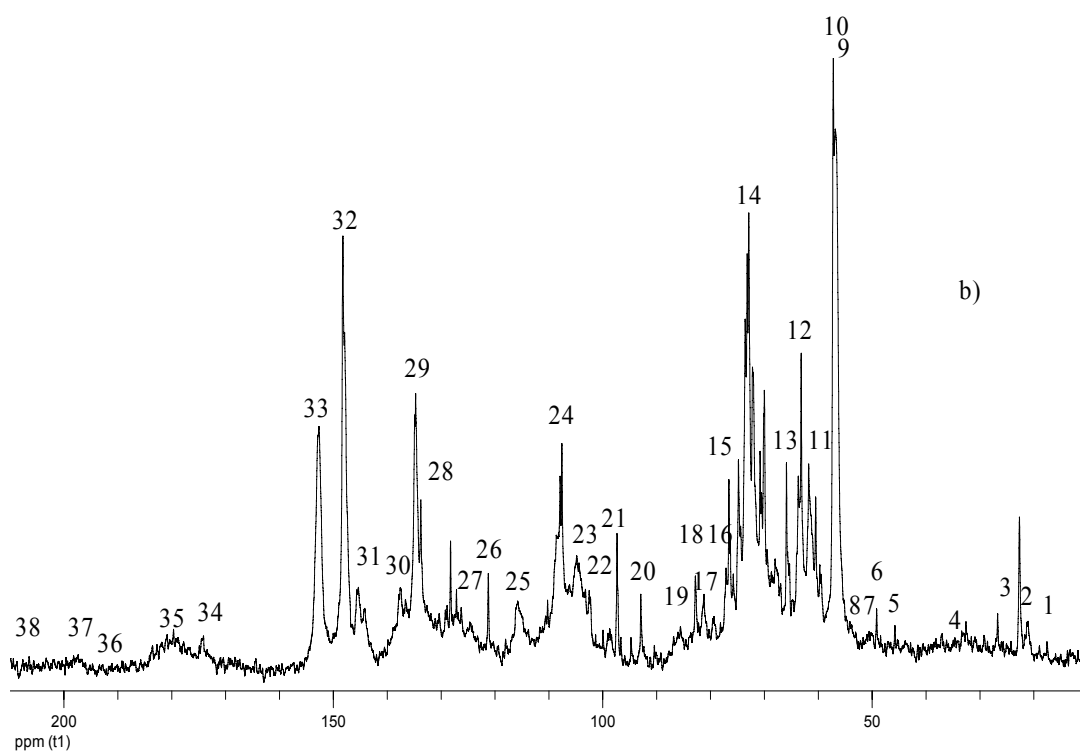
**Tabela 24 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do LSF da madeira do *Eucalyptus globulus* [239-241].**

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
7,5-6,0	H aromáticos
5,4-4,2	$\text{H}_\alpha$ , $\text{H}_\beta$ ou $\text{H}_\gamma$ nas estruturas $\beta$ -O-4
4,0-3,2	H metoxilos
2,2-2,0	H metilo ou metileno

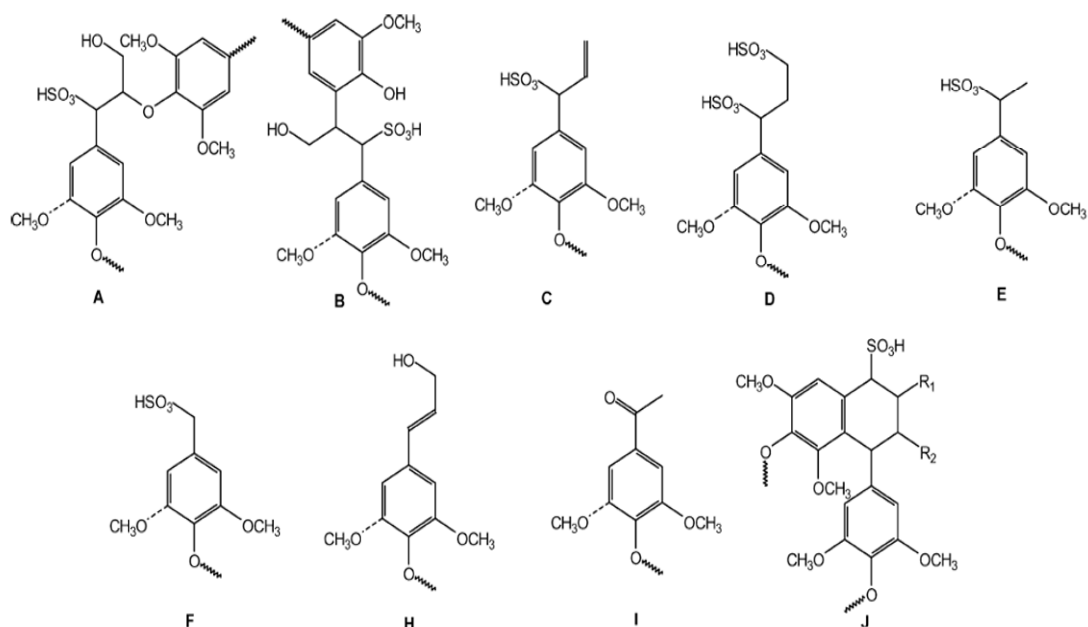
A Figura 33 mostra os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do LSF e LSG, a atribuição dos sinais foi realizada com o auxílio da base de dados de RMN para a lenhina do eucalipto [41], heteroxilana/glucana [209, 242] e compostos modelo da lenhina sulfonada [243-247] (Tabela 25). As estruturas principais do LSF e LSG identificadas por RMN de  $^{13}\text{C}$  estão apresentadas na Figura 34. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 33) confirma os resultados obtidos anteriormente por oxidação com permanganato (Tabela 23), os quais mostram o domínio das unidades S em relação às unidades G através da intensidade superior dos sinais 23 e 24 quando comparados com os sinais 25 e 27 (Tabela 23).







**Figura 33 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em água deuterada do: (a) LSF (50°C) e (b) LSG (30°C) da madeira do *Eucalyptus globulus*.**



**Figura 34 - Estruturas identificadas por espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  do LSF e LSG da madeira do *Eucalyptus globulus*.**

**Tabela 25 - Sinais característicos dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do LSF e LSG da madeira do *Eucalyptus globulus* [41, 209, 242-247].**

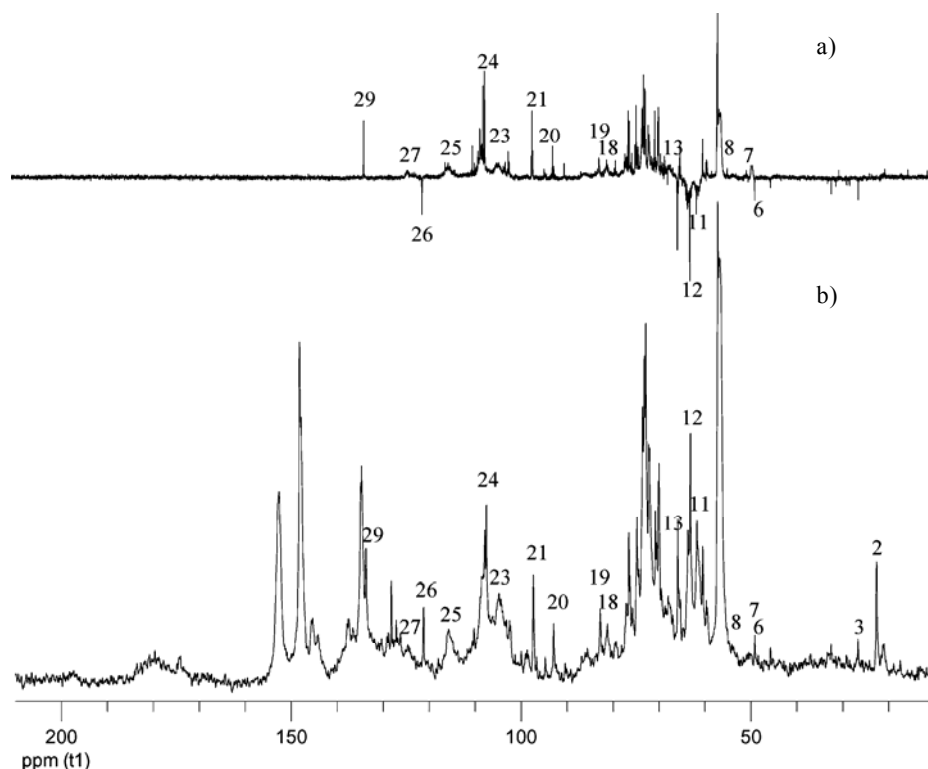
Número do sinal	Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal*
1	17,8	C $_{\beta}$ nas estruturas <b>E</b>
2	21,3	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$ nos grupos acetilo
3	26,3	C $_{\beta}$ nas estruturas <b>I</b>
4	33,0	C $_{\beta}$ nas estruturas <b>D</b>
5	44,5	C $_{\beta}$ nas estruturas <b>J</b>
6	49,6	C $_{\gamma}$ nas estruturas <b>D</b>
7	50,8	C $_{\alpha}$ nas estruturas <b>J</b>
8	53,9	C $_{\beta}$ nas estruturas <b>B</b>
9	56,8	O $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ligado ao anel aromático
10	57,3	C $_{\alpha}$ nas estruturas <b>F</b>
11	60,6/61,1	C $_{\gamma}$ nas estruturas <b>A</b>
12	63,6	C $_{\gamma}$ nas estruturas <b>B</b> e C-5 na xilana (unidade interna)
13	67,6	C $_{\alpha}$ nas estruturas <b>A</b> , <b>B</b> e <b>J</b> (sobreposição)
14	72,0	C-2, 5 na glucana (unidade interna)
15	74,6	C-2, 3 na xilana (unidade interna)
16	77,1	C-4 (unid. interna) e C-3 (unid. redutora) na xilana
17	81,2	C $_{\beta}$ nas estruturas <b>A</b>
18	83,1	C $_{\beta}$ nas estruturas não-sulfonadas $\beta$ -O-4
19	85,6	Desconhecido
20	92,7	C-1 na xilose (unidade redutora, isômero $\alpha$ )
21	97,3	C-1 na xilose (unidade redutora, isômero $\beta$ )
22	102,5	C-1 na xilana (unidade interna)
23	105,0	C-2, 6 nas unidades S sem grupo sulfônico no C $_{\alpha}$
24	107,7	C-2, 6 nas unidades S com grupo sulfônico no C $_{\alpha}$
25	115,4	C-2, 5 nas unidades G com grupo sulfônico no C $_{\alpha}$
26	121,2	C $_{\gamma}$ nas estruturas <b>C</b>
27	124,2	C-6 nas unidades G com grupo sulfônico no C $_{\alpha}$
28	133,8	C $_{\beta}$ nas estruturas <b>C</b>
29	134,9	C-1 nas estruturas <b>A</b> , <b>B</b> , <b>D</b> , <b>E</b> , <b>F</b> e <b>I</b>
30	137,6	C-4 em 4-O-5 não-fenólico e nas estruturas <b>E</b>
31	145,1	C-4 nas estruturas G fenólicas
32	148,0	C-4 nas unidades S fenólicas e C-3, 4 nas estruturas G não-fenólicas; C-3, 5 nas unidades S fenólicas
33	152,8	C-3, 5 nas unidades S não-fenólicas
34	174,2	C=O nos grupos acetilo
35	178,8	$\underline{\text{C}}\text{OOH}$ em $\text{COOH-CH}_2\text{-CH(SO}_3\text{H)-Ar}$
36	192,8	$\underline{\text{C}}\text{HO}$ nas estruturas do tipo benzaldeído
37	196,2	$\underline{\text{C}}=\text{O}$ nas estruturas <b>I</b>
38	206,7	$\underline{\text{C}}=\text{O}$ não-conjugadas

\* as estruturas identificadas estão representadas na Figura 34

### 3.3.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear a 2D

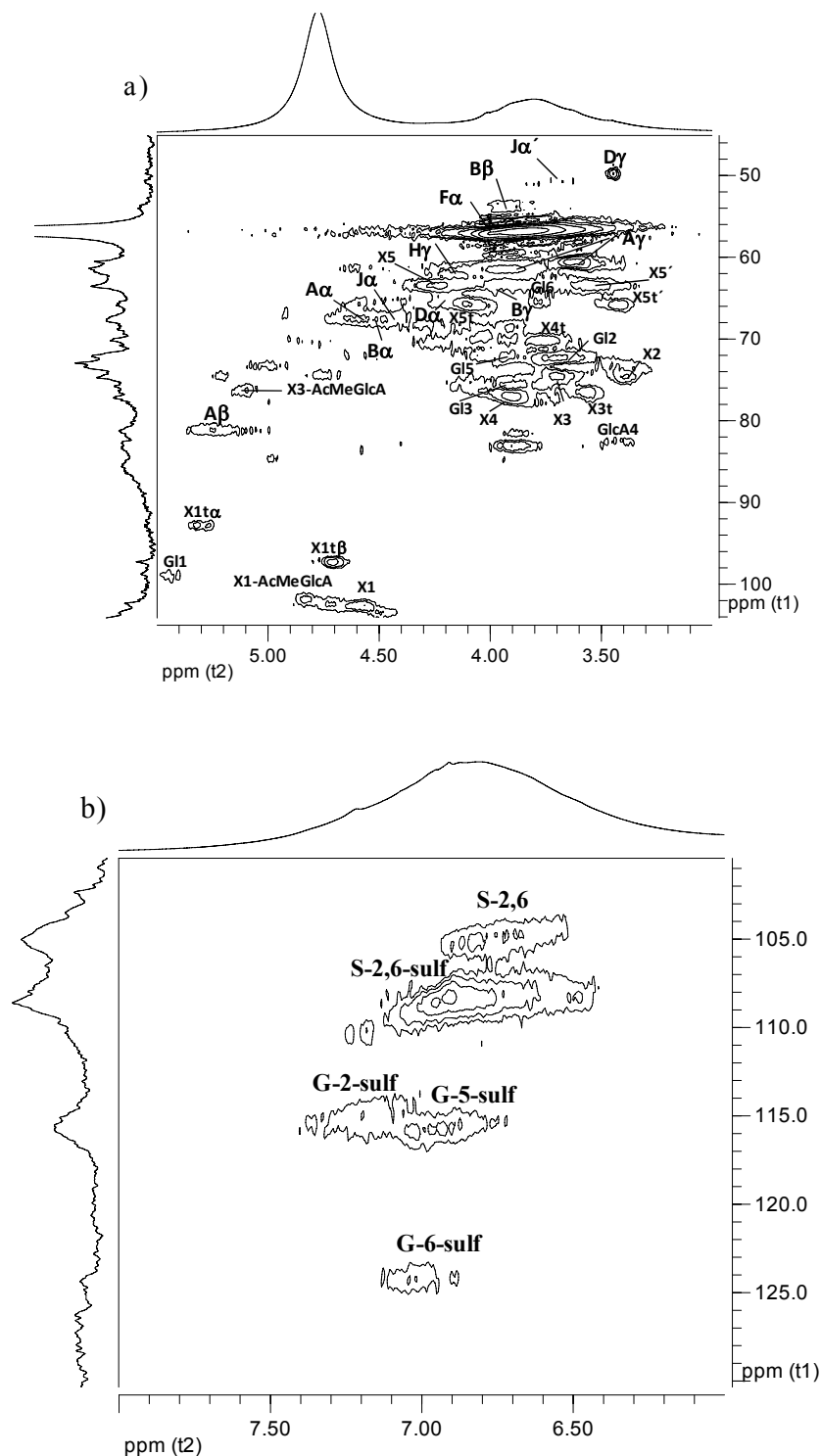
As estruturas identificadas por RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 34) foram confirmadas por DEPT com  $\theta = 135^\circ$  (Figura 35), HSQC (Figuras 36 e 37) e COSY (Figura 37). Os espectros de HSQC do LSF (Figura 36) e LSG (Figura 37), assim como, o espectro de COSY do LSG (Figura 37) permitem detectar as estruturas  $\beta$ -O-4 sulfonadas (tipo **A**, Figura 34) por comparação com compostos modelo [243]. As estruturas sulfonadas no  $\text{C}_\alpha$  do fenilcumarano (tipo **B**, Figura 34) e no  $\text{C}_\alpha$  do 4-etil-2,6-dimetoxifenil (tipo **E**, Figura 34) foram também identificadas no espectro COSY do LSG (Figura 37) por comparação com compostos modelo [243, 244]. Os espectros de HSQC e COSY do LSG (Figura 37) permitiram ainda detectar as estruturas do tipo ácido 4-alil-2,6-dimetoxifenil- $\alpha$ -sulfônico (tipo **C**, Figura 34) por comparação com compostos modelo não sulfonados do 4-alil-2,6-dimetoxifenil [248]. O espectro de DEPT do LSG (Figura 35) mostra o sinal negativo do  $\text{C}_\gamma$  ( $\text{CH}_2$ ) a 121,2 ppm e um sinal positivo do  $\text{C}_\beta$  ( $\text{CH}$ ) a 133,8 ppm característicos destas estruturas (tipo **C**, Figura 34). As estruturas do tipo ácido 4-propil-2,6-dimetoxifenil- $\alpha$ ,  $\gamma$ -dissulfônico (tipo **D**, Figura 34) foram identificadas no espectro de COSY do LSG (Figura 37) por comparação com os compostos modelo dos produtos de degradação da lenhina [247] e modelos de lenhina sulfonada no  $\text{C}_\gamma$  [243]. O espectro de COSY mostrou as correlações entre os prótons  $\text{H}_\alpha$  a 4,25 ppm,  $\text{H}_\beta$  a 2,83 ppm e  $\text{H}_\gamma$  a 3,45 ppm nas estruturas do tipo **D**. As estruturas do tipo ácido 4-metil-2,6-dimetoxifenil- $\alpha$ -sulfônico (tipo **F**, Figura 34) foram confirmadas no espectro de HSQC do LSF (Figura 36) e LSG (Figura 37) por comparação dos sinais  $\text{C}_\alpha/\text{H}_\alpha$  a 57,3/4,00 ppm do álcool vanílico sulfonado [243]. O espectro de HSQC do LSF (Figura 36) e LSG (Figura 37) corroboraram as estruturas de lenhina não-sulfonadas do tipo **H** e **I** (Figura 34) por comparação com os compostos modelo da lenhina e suas subestruturas [248, 249]. As estruturas  $\beta$ - $\beta$  originais do tipo pino/siringaresinol não foram detectadas em nenhum dos licores de cozimento. Estas estruturas devem ser degradadas sob as condições de cozimento ao sulfito ácido produzindo uma grande variedade de estruturas sulfonadas devido à clivagem das ligações  $\alpha$ -O- $\gamma$  [244, 247]. As reacções de condensação intra-molecular das estruturas  $\beta$ - $\beta$  conduz à formação de estruturas cíclicas do tipo 1-feniltetralina ( $\beta$ - $\beta/\alpha$ -6) com ou sem grupos sulfônicos [244]. Na lenhina do *Eucalyptus globulus* foram identificadas estruturas similares (tipo **J**, Figura 34) por comparação dos sinais  $\text{C}_\alpha/\text{H}_\alpha$  a 50,8/3,73 ppm de lignanas

cíclicas [248] e também nos produtos de degradação acidolítica das estruturas  $\beta$ - $\beta$  [41]. O espectro de COSY do LSG (Figura 37) mostrou a correlação entre os prótons  $H'_\alpha$  a 4,48 ppm e  $H'_\beta$  a 2,36 ppm, assim como, a correlação entre os prótons  $H_\alpha$  a 3,73 ppm e  $H_\beta$  a 2,23 ppm permitindo propor as estruturas **J** com  $R_1 = R_2 = H$  (Figura 34). As estruturas do tipo benzaldeído e ácido sinápico sulfonado ( $\text{COOH-CH}_2\text{-CH(SO}_3\text{H)C}_6\text{H}_2\text{(OCH}_3\text{)}_2\text{OH}$ ) foram sugeridas por comparação com os compostos modelo [243, 249].

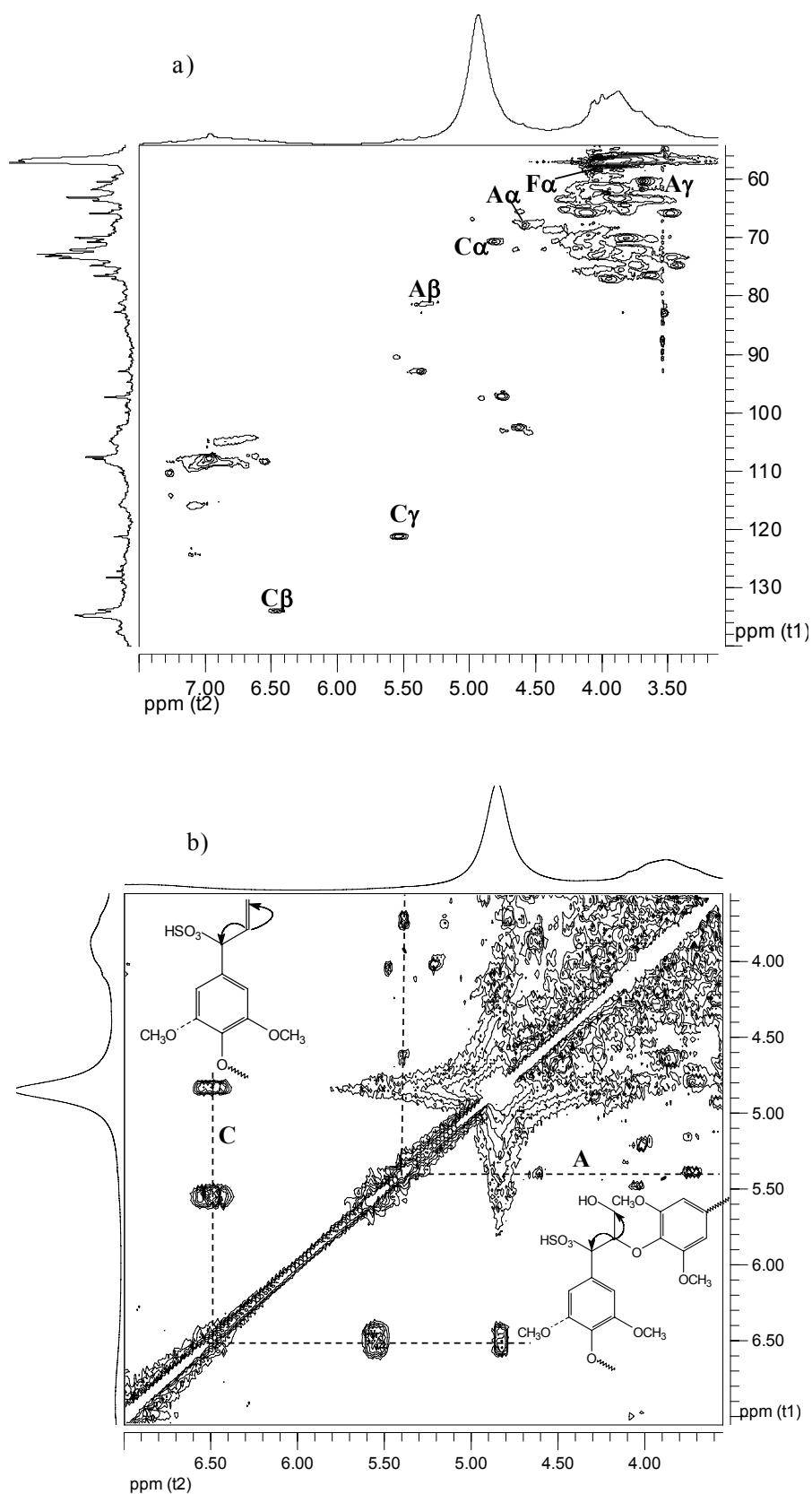


**Figura 35** - Espectro de DEPT a  $\theta = 135^\circ$  (a) e RMN de  $^{13}\text{C}$  (b) em água deuterada do LSG (30°C) da madeira do *Eucalyptus globulus*. As atribuições dos sinais são iguais às da Figura 34.

Os espectros de HSQC dos dois licores de cozimento (Figuras 36 e 37) apresentam sinais bem definidos de xilooligossacarídeos (XOS) parcialmente acetilados e não-acetilados, e glucooligossacarídeos (GOS). A composição química do LSF e LSG apresentado anteriormente (Tabela 21) mostra a presença de uma quantidade considerável de açúcares (4,1% e 7,3%, respectivamente). Os resultados sugerem que uma parte de XOS e GOS estão ligados quimicamente à estrutura da lenhina. Por exemplo, o  $H_\beta$  das estruturas  $\beta$ -O-4 está desviado para campos superiores podendo ser devido à presença da ligação éter benzílico XOS/GOS (Figura 36).



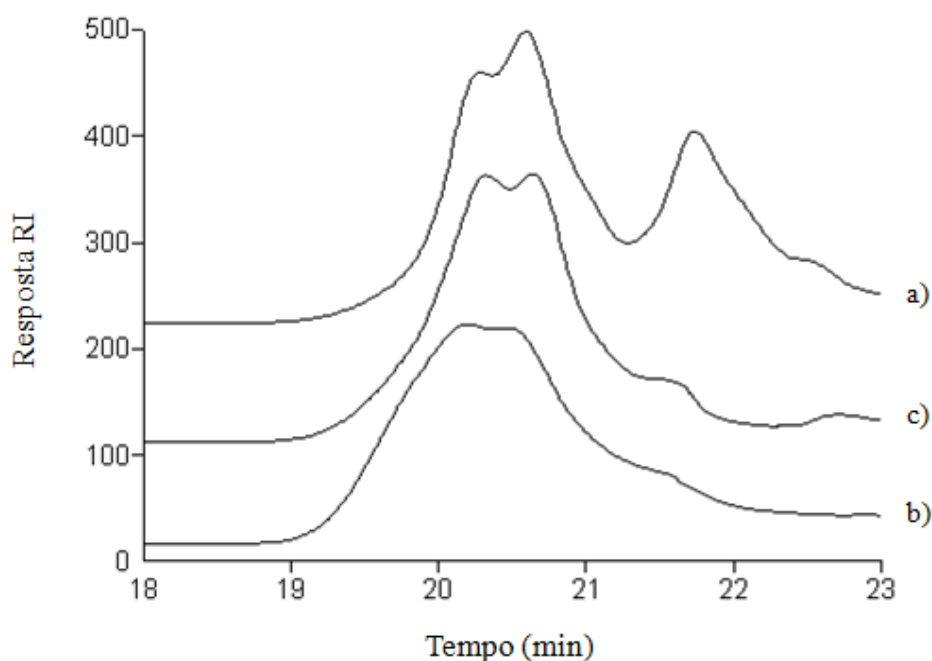
**Figura 36** - Expansão da região alifática (a) e aromática (b) do espectro de HSQC em água deuterada do LSF (50°C) da madeira do *Eucalyptus globulus*. As estruturas identificadas são as mesmas da Figura 34. As unidades guaiacilo e siringilo com um grupo sulfônico no Cα estão representadas por G-sulf e S-sulf, respectivamente. Os oligossacarídeos estão designados por: X, unidade de β-D-Xilp interna; Xt, unidade Xilp no terminal não redutor; Gl, unidade de α-D-Glcp interna; Glt, unidade Glcp no terminal não redutor; X-AcMeGlcA, unidade Xilp substituída por uma unidade de MeGlcA e um grupo acetilo; Xta e Xtβ, α- e β-isômeros das unidades Xilp no terminal redutor, respectivamente; GlcA, resíduo terminal de MeGlcA.



**Figura 37 - Expansão dos espectros de HSQC (a) e COSY (b) em água deuterada do LSG (30°C) da madeira do *Eucalyptus globulus*. As estruturas identificadas são as mesmas da Figura 34.**

### 3.3.6. Cromatografia de permeação em gel

O peso molecular do LFF, LSF e LSG foi determinado por GPC (Figura 38). Os resultados mostram a eliminação de compostos de baixo peso molecular durante a diálise, como é possível observar pela diminuição da intensidade do sinal RI entre 20,8 e 23,0 min. A distribuição do peso molecular é multimodal apresentando pelo menos três picos principais a 20,2, 20,7 e 21,7 min com valores de  $M_p$  de 1300, 400 e 180 Da, respectivamente. Os três picos podem ser atribuídos a oligômeros de lenhina (1300 Da), a dímeros de lenhina ou oligossacarídeos (400 Da) e a produtos de baixo peso molecular como açúcares e cinzas (180 Da).



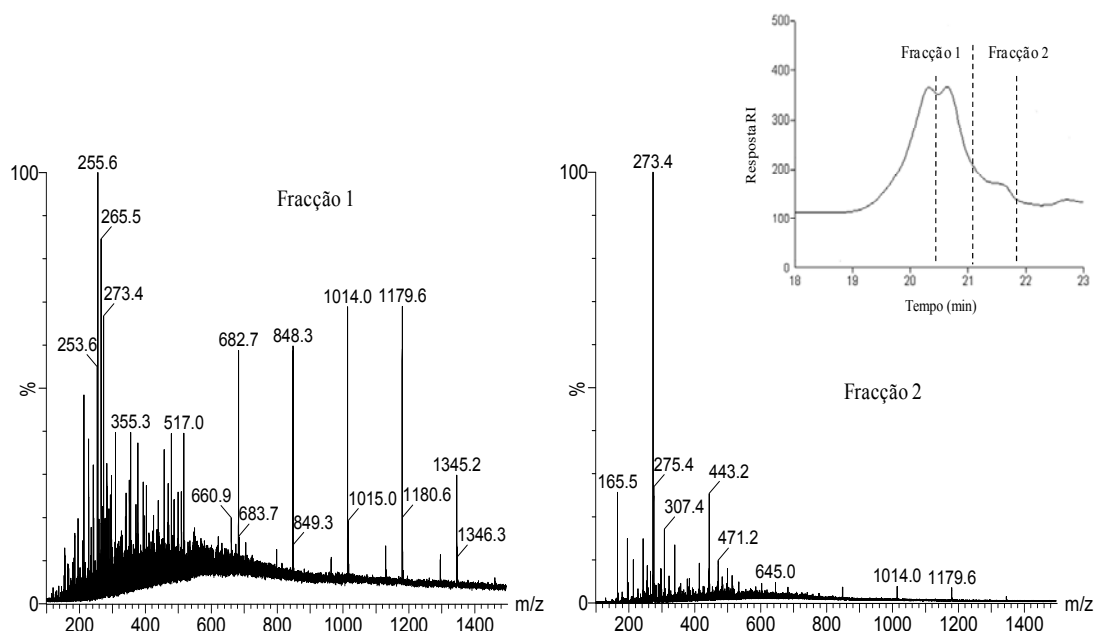
**Figura 38 - Curva de GPC do: (a) LFF, (b) LSF e (c) LSG da madeira do *Eucalyptus globulus*.**

O valor do  $M_w$  determinado para o LFF, LSF e LSG a 19,0-21,5 min é 950, 2400 e 1250 Da, respectivamente. O peso molecular das lenhinas não é uniforme, devido à sua heterogeneidade que, por sua vez, depende dos métodos de isolamento e purificação utilizados [29]. No caso das lenhinas sulfonadas, o peso molecular apresenta uma gama muito ampla podendo variar entre menos do que 1000 e 150000 ou mais [58]. A

polidispersidade do LF ( $M_w/M_n = 2,0$ ), LSF ( $M_w/M_n = 3,7$ ) e LSG ( $M_w/M_n = 2,7$ ) é elevada, sendo uma característica comum a todas as lenhinas isoladas [29]. A explicação mais óbvia para este resultado é a degradação aleatória da lenhina durante o seu isolamento, a qual produz fragmentos solúveis de tamanhos diferentes mas com composição química similar [74].

### **3.3.7. Espectrometria de massa de ionização por electrospray**

A estrutura dos oligómeros da lenhina foi estudada por ESI-MS (Figura 39) e confirmada por fragmentação dos iões por MS/MS (Tabela 26 e Figura 40). O LSG foi fraccionado por GPC e as fracções eluídas a 20,4-21,2 min (fracção 1) e 21,2-21,8 min (fracção 2) foram isoladas e analisadas por ESI-MS. As fracções eluídas a  $< 20,4$  min e a  $> 21,8$  min correspondentes a compostos com peso molecular  $> 1000$  Da e  $< 200$  Da, respectivamente, não foram consideradas. Os iões dos oligómeros de lenhina foram detectados como espécies aniónicas  $[M-H]^-$ , devido ao espectro de ESI-MS ter sido adquirido em modo negativo.



**Figura 39 - Curva de GPC do LSG da madeira do *Eucalyptus globulus* e espectro de ESI-MS em modo negativo das fracções eluídas a 20,4-21,2 min (fracção 1) e 21,2-21,8 min (fracção 2).**

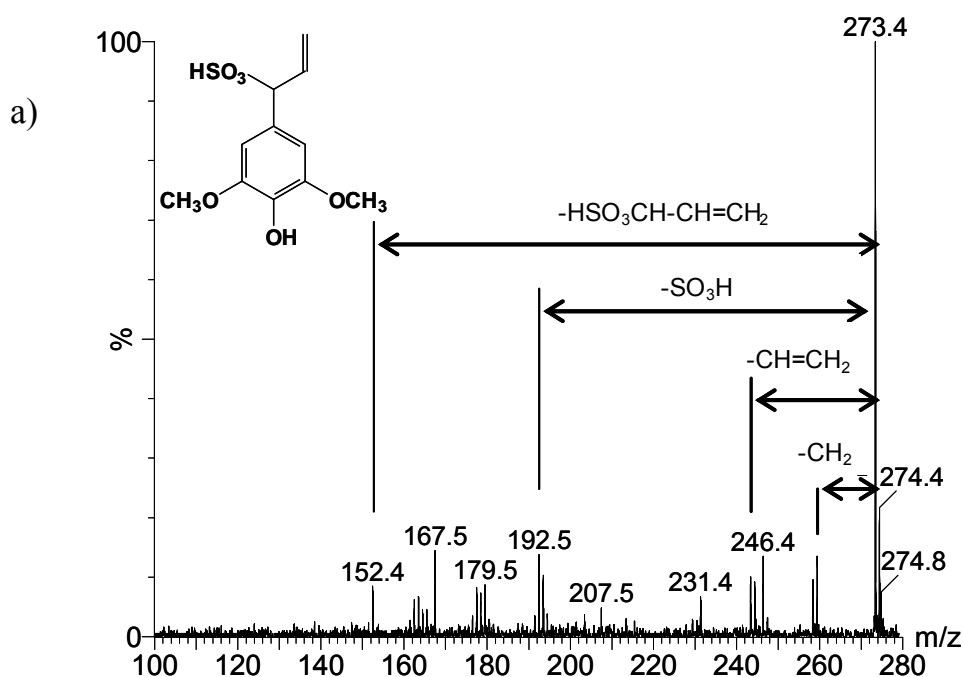


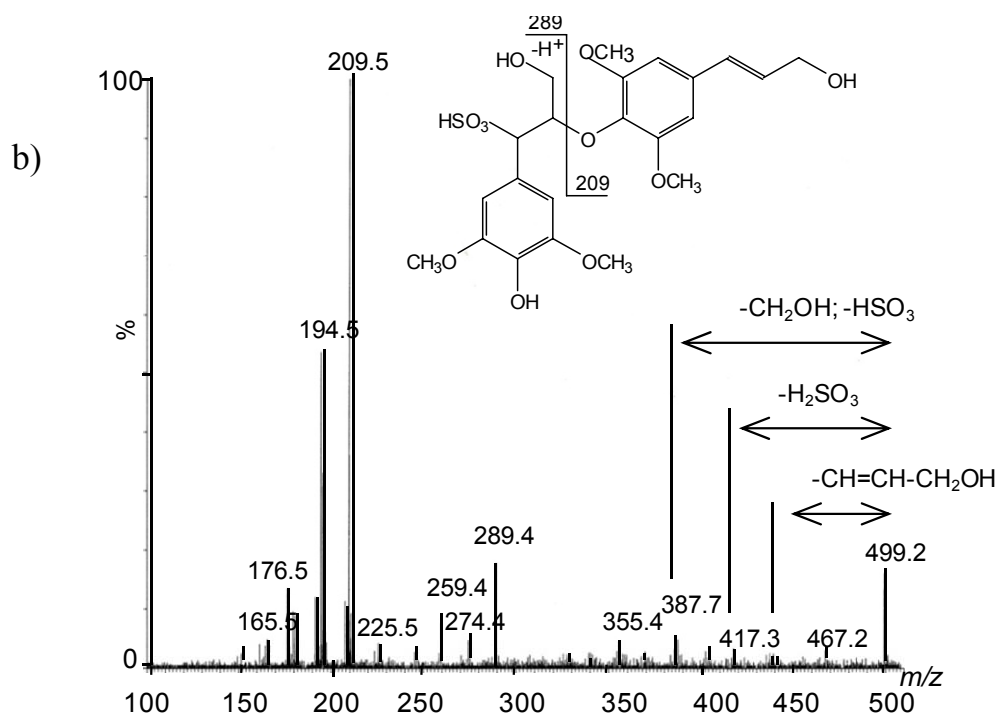
**Tabela 26 - Fragmentações detectadas por ESI-MS/MS em modo negativo dos iões  $[M-H]^-$  das frações 1 e 2 do LSG da madeira do *Eucalyptus globulus*\*.**

Estrutura	Fragmentações, $m/z$ (abundância relativa (%))
<b>I</b>	273(100); 259(12); 246(12); 231(6); 207(4); 192(13); 179(10); 167(13); 152(10)
<b>II</b>	355(100); 325(12); 273(6); 259(8); 245(6); 193(7); 179(15); 165(18); 149(10)
<b>III</b>	499(18); 467(4); 387(5); 289(20); 259(9); 209(100); 194(56); 176(18); 165(7)
<b>IV**</b>	551(48); 469(9); 289(25); 259(100); 245(21); 209(39); 195(66); 176(23); 165(12)
<b>V</b>	443(48); 361(8); 346(25); 331(20); 246(100); 231(14); 195(7); 181(23); 166 (12)
<b>VI</b>	439 (100); 357(14); 273(3); 259(11); 245(7); 179(16); 165(21); 152(5)

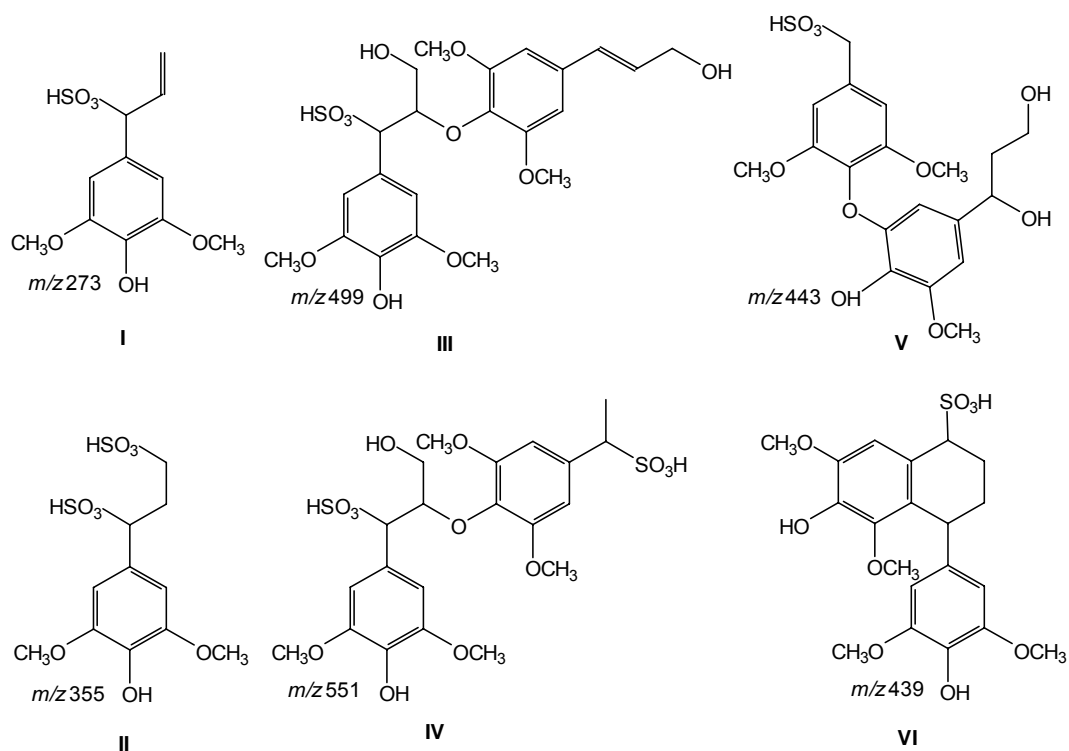
\* as estruturas identificadas estão representadas na Figura 41

\*\* a intensidade dos sinais pode não ser precisa, devido à sobreposição dos picos de estruturas diferentes com o mesmo  $m/z$





**Figura 40** - Espectro de MS/MS em modo negativo dos compostos: (a) monoméricos  $m/z$  273 e (b) diméricos  $m/z$  499 das frações 1 e 2 do LSG da madeira do *Eucalyptus globulus*.



**Figura 41** - Estruturas identificadas por ESI-MS/MS do LSG da madeira do *Eucalyptus globulus*.

Os resultados de ESI-MS da fracção 2 (Figura 39) apresentam um sinal mais intenso a  $m/z$  273 que foi atribuído ao ácido 4-alil-2,6-dimetoxifenol- $\alpha$ -sulfónico (composto **I**, Figura 41) de acordo com os padrões de fragmentação no espectro MS/MS (Figura 40 e Tabela 26). O sinal a  $m/z$  273 foi também um dos mais intensos no espectro ESI-MS da fracção 1 (Figura 39) indicando que o composto **I** monomérico (Figura 41) parece ser o mais abundante nas estruturas **C** do LSG (Figura 34). Este resultado é corroborado pela quase inexistência destas estruturas no LSF (Figura 33), devido à sua remoção por diálise com uma membrana de maior porosidade. Outro composto monomérico também abundante foi o ácido 4-propil-2,6-dimetoxifenol- $\alpha$ ,  $\gamma$ -dissulfónico (composto **II**, Figura 41) cujo ião molecular  $m/z$  355 foi detectado no espectro de ESI-MS da fracção 1 e confirmada por MS/MS (Tabela 26). A razão entre o composto **I** e o composto **II** deve ser superior a 2-3 com base na abundância relativa dos sinais a  $m/z$  273 e  $m/z$  355 (Figura 39).

Os compostos diméricos na fracção 1 e 2 foram detectados na gama  $m/z$  400-600 e são, principalmente, estruturas sulfonadas ligadas por ligações éteres e derivados das estruturas siringaresinol (compostos **III** a **VI**, Figura 41). Os dímeros  $\beta$ -O-4 e 4-O-5 sulfonados mostraram sempre a perda característica do anião bissulfito (- 81 Da) ou do ácido sulfuroso (- 82 Da). No entanto, os sinais mais intensos a  $m/z$  273 destas estruturas diméricas correspondem à clivagem da ligação éter (Figura 40 e Tabela 26). Os iões moleculares  $m/z$  289, 259 e 195/194 foram atribuídos às unidades siringilo sulfonadas ligadas por ligações  $\beta$ -O-4 na posição benzílica (Figura 40 e Tabela 26). Os compostos **IV** e **V** (Figura 41) confirmaram a clivagem das ligações  $C_\alpha$ - $C_\beta$  e  $C_\beta$ - $C_\gamma$  entre as unidades de fenilpropano durante o cozimento ao sulfito ácido corroborando, assim, as estruturas **E** e **F** (Figura 34) identificadas por RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 33). O composto **IV** foi detectado na fracção 1 e, provavelmente, é um dos produtos de degradação das estruturas do tipo siringaresinol. Estas estruturas cíclicas do tipo 1-feniltetralina (tipo **J**, Figura 34) são uma das estruturas condensadas C-6 identificadas por oxidação com permanganato (Tabela 23). As estruturas **J** (Figura 34) apresentam uma grande diversidade de estruturas e, consequentemente, os seus iões moleculares possuem uma intensidade baixa e são difíceis de serem detectadas por ESI-MS/MS.

Na fracção 2, os oligossacarídeos da xilose mais abundantes foram o X-MeGlcA com  $m/z$  339 e o X<sub>2</sub>-MeGlcA com  $m/z$  471. Os padrões de fragmentação dos iões moleculares foram idênticos aos publicados por Reis et al [250].

### 3.3.8. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C quantitativa

A análise dos espectros de RMN <sup>13</sup>C permitiu estimar quantitativamente algumas ligações entre as unidades da lenhina e comparar a sua abundância com a EDL (Tabela 27). A quantificação dos elementos estruturais da lenhina (n<sub>x</sub>) foi realizada com base na relação entre o integral de cada carbono característico (I<sub>x</sub>) e o integral de referência correspondente aos carbonos aromáticos (I<sub>ar</sub>) [41, 249]. O integral dos carbonos aromáticos a 103,5-162,0 ppm foi corrigido para os sinais de carbono C<sub>γ</sub> (121,2 ppm) e C<sub>β</sub> (133,8 ppm) das estruturas do tipo ácido 4-alil-2,6-dimetoxifenil-α-sulfônico (tipo C, Figura 34) (I<sup>corr</sup><sub>ar</sub>). A seguinte equação representa a quantificação dos elementos estruturais da lenhina:

$$n_x = \frac{6 \times I_x}{I_{ar}^{corr}}$$

$$\text{onde, } I_{ar}^{corr} = I_{ar} - I_{121,2} - I_{133,8}$$

**Tabela 27 - Análise estrutural por RMN de <sup>13</sup>C quantitativo do LFF, LSG e EDL da madeira do *Eucalyptus globulus*.**

Elementos estruturais/C <sub>6</sub> <sup>*</sup>	LSF	LSG	EDL [38]
Estruturas β-O-4	0,34	n.d.	0,56
Estruturas β-5	0,06	0,04	0,03
Estruturas β-β	n.d.	n.d.	0,13
Est. do tipo ác. 4-alil-α-sulfônico	< 0,02	0,16	—
Est. do tipo ác. α, γ-dissulfônico	< 0,02	0,05	—
OCH <sub>3</sub>	1,36	1,40	1,47
Ar-O	2,80	2,60	2,50
Ar-C	1,20	1,30	1,30
Ar-H	2,00	2,10	2,20
Razão S:G	71:29	81:19	85:15

\* estruturas sulfonadas e não-sulfonadas

A abundância dos grupos metoxilos foi calculada pelo integral do sinal centrado a 56,8 ppm. O LSG apresenta um teor ligeiramente superior ao LSF que é confirmado por resultados obtidos anteriormente (capítulo 3.2). A diferente metodologia utilizada para a quantificação dos grupos metoxilos justifica a ligeira variação observada que não é considerada relevante.

A sobreposição dos carbonos oxigenados alifáticos da lenhina com os sinais múltiplos dos oligossacarídeos é muito forte, tornando difícil a quantificação dos elementos estruturais da lenhina no LSG (Figura 33). Por esta razão, a quantidade das estruturas  $\beta$ -O-4 foi calculada apenas para o LSF que apresenta um maior grau de pureza (Tabela 27). Os integrais dos sinais a 80,0-84,0 ppm e 60,0-62,0 ppm ( $C_\beta$  e  $C_\gamma$  nas estruturas  $\beta$ -O-4, respectivamente) são iguais e baixos indicando a presença de apenas algumas estruturas éter  $\beta$ -arilo no LSF. Este resultado confirma que a lenhina é fortemente despolimerizada via clivagem das estruturas  $\beta$ -O-4 durante o cozimento ao sulfito ácido. De facto, a abundância das estruturas  $\beta$ -O-4 no LSF é praticamente a mesma da lenhina da madeira do *Eucalyptus globulus* após cozimento Kraft [251]. A intensidade do sinal a 81,2 ppm, atribuído às estruturas  $\beta$ -O-4 sulfonadas no  $C_\beta$  (Tabela 25), é menor no LSG do que no LSF sugerindo a clivagem parcial destas estruturas após evaporação do LF.

A abundância das estruturas  $\beta$ -5 foi calculada pelo integral do sinal centrado a 53,4 ppm ( $C_\beta$  nas estruturas sulfonadas do fenilcumarano). O LSF apresenta uma maior quantidade destas estruturas do que a EDL que pode ser explicada pelo facto das estruturas  $\beta$ -5 estarem presentes preferencialmente nos oligómeros de peso molecular relativamente elevado e da remoção das unidades siringilo monoméricas após purificação por diálise.

A quantificação das estruturas do tipo ácido 4-alil-2,6-dimetoxifenil- $\alpha$ -sulfónico (tipo **C**, Figura 34) e estruturas do tipo ácido 4-propil-2,6-dimetoxifenil- $\alpha$ ,  $\gamma$ -dissulfónico (tipo **D**, Figura 34) foram estimadas com base na integração do sinal a 121,2 e 49,2 ppm, respectivamente ( $C_\gamma$ , Tabela 25). A análise por ESI-MS mostraram que estas estruturas são predominantemente monoméricas e, conseqüentemente, são menos abundantes no LSF que possui um maior grau de pureza devido a ter sido dialisado com uma membrana de maior porosidade. A quantidade real destas estruturas no licor de cozimento pode ser superior, uma vez que não é conhecida a quantidade que foi removida durante a purificação por diálise. As estruturas monoméricas mono e dissulfonadas (compostos **I** e **II**, Figura 41) resultam, provavelmente, da reacção entre o álcool sinápico com o ácido sulfuroso [237,

238, 247]. As estruturas do tipo álcool sinapílico e seus derivados foram também detectadas por ESI-MS (Figura 41).

A remoção dos compostos **I** e **II** (Figura 41) durante a purificação por diálise é a razão principal para a baixa abundância das unidades S no LSF comparado com a EDL (Tabela 27). A razão entre as unidades S e G foi calculada com base na integração dos sinais a 103-110 ppm e a 110-125 ppm (carbonos aromáticos terciários das unidades S e G, respectivamente) [41]. As unidades *p*-hidroxifenilo praticamente não foram detectadas devido à ausência de sinais a 159-163 ppm pertencentes ao C-4 nestas unidades.

As estruturas do tipo álcool vanílico/sirínico sulfonado (tipo **F**, Figura 34) estão presentes em quantidades significativas no LSF e LSG (Figura 33). No entanto, a quantificação precisa destas estruturas foi dificultada devido à sobreposição dos sinais do carbono benzílico ( $C_\alpha$ ) nas estruturas **F** e do carbono dos grupos metoxilos. A presença das estruturas **F** ( $\sim 0,1-0,2/C_6$ ) indica a existência da clivagem da ligação  $C_\alpha-C_\beta$  entre as unidades de fenilpropano durante o cozimento ao sulfito ácido. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostram que a abundância das estruturas do tipo **F** no LSG é maior do que no LSF (Figura 33). Os resultados sugerem que durante a evaporação do LF um maior número de ligações  $C_\alpha-C_\beta$  entre as unidades de fenilpropano são clivadas.

Os sinais a 181-185 ppm indicam a presença de estruturas do tipo quinona, sendo a intensidade dos sinais muito maior no LSG do que no LSF (Figura 33). Este resultado sugere que as estruturas do tipo quinona devem estar localizadas principalmente nos oligômeros de baixo peso molecular, uma vez que estes compostos são mais facilmente removidos por diálise com uma membrana de maior porosidade. As estruturas de quinona são mais abundantes no LSG ( $\sim 0,14/C_6$ ) do que no LSF ( $\sim 0,09/C_6$ ) indicando que estas estruturas são, provavelmente, formadas durante a evaporação do LF. Numa primeira abordagem e comparando os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do LSF/LSG (Figura 33) com o da lenhina da madeira do *Eucalyptus globulus* após cozimento Kraft [251], a abundância das estruturas do tipo quinona são da mesma ordem de grandeza.

A abundância dos carbonos oxigenados quaternários aromáticos (Ar-O), não oxigenados quaternários aromáticos (Ar-C) e terciários aromáticos (Ar-H) foi estimada com base na integração dos sinais a 136-162, 125-136 e 103-125 ppm, respectivamente (Tabela 27). O teor de Ar-C é ligeiramente superior no LSG do que no LSF, este resultado

é corroborado pela oxidação com permanganato que mostra um teor de estruturas condensadas ligeiramente maior no LSG (Tabela 23).

### **3.4. Análise térmica**

As amostras foram caracterizadas em termos da sua degradação térmica por termogavimetria e calorimetria diferencial de varrimento.

#### **3.4.1. Termogavimetria**

As curvas de TGA do LFF e LSF foram realizadas em atmosfera inerte e apresentam comportamentos térmicos ligeiramente diferentes (Figura 42) que podem ser explicados com base nas diferenças da composição química (Tabela 21). A perda de massa inicial ( $< 120^{\circ}\text{C}$ ) corresponde à evaporação da água [220]. A degradação térmica do LSF é mais lenta para temperaturas superiores a  $120^{\circ}\text{C}$  com dois máximos de degradação a  $188^{\circ}\text{C}$  e a  $315\text{-}380^{\circ}\text{C}$ . O primeiro pico de degradação térmica é atribuído à degradação das estruturas sulfonadas com eliminação dos grupos sulfônicos; enquanto, o segundo pico de degradação térmica corresponde à degradação do esqueleto molecular da lenhina. O LSG foi também analisado por TGA em atmosfera inerte (Figura 42) e mostra também um comportamento térmico similar ao do LSF. A degradação térmica do LSG é mais rápida para temperaturas superiores a  $120^{\circ}\text{C}$  com dois máximos de degradação a  $190^{\circ}\text{C}$  e a  $315\text{-}360^{\circ}\text{C}$ .

O LSF foi ainda submetido a um pré-tratamento na mufla a  $180^{\circ}\text{C}$  durante 30 min com a finalidade de confirmar a origem do primeiro pico de degradação. A análise dos resultados obtidos por FTIR (Figura 43) e análise elementar mostram uma diminuição da largura da banda de absorção a  $1203\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos grupos sulfônicos e do teor de enxofre (3,7%), respectivamente.

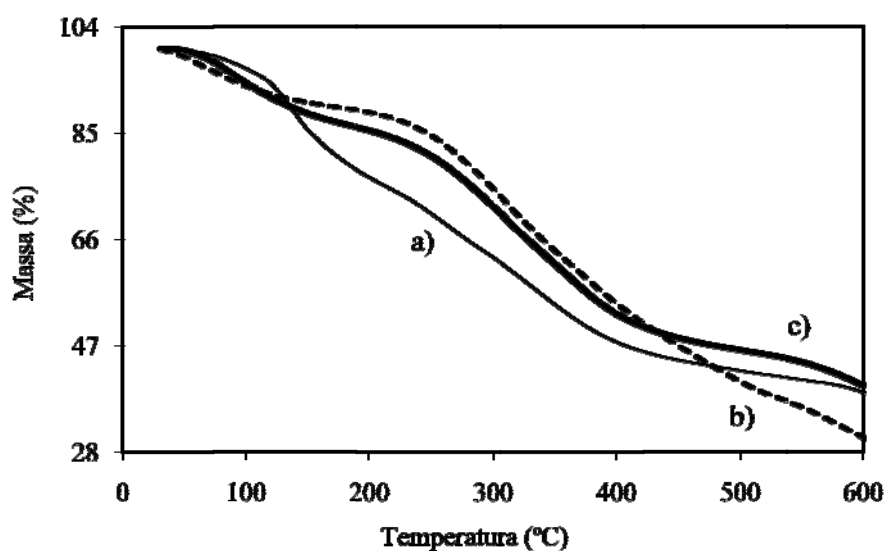


Figura 42 - Curva de TGA do: (a) LFF, (b) LSF e (c) LSG da madeira do *Eucalyptus globulus*.

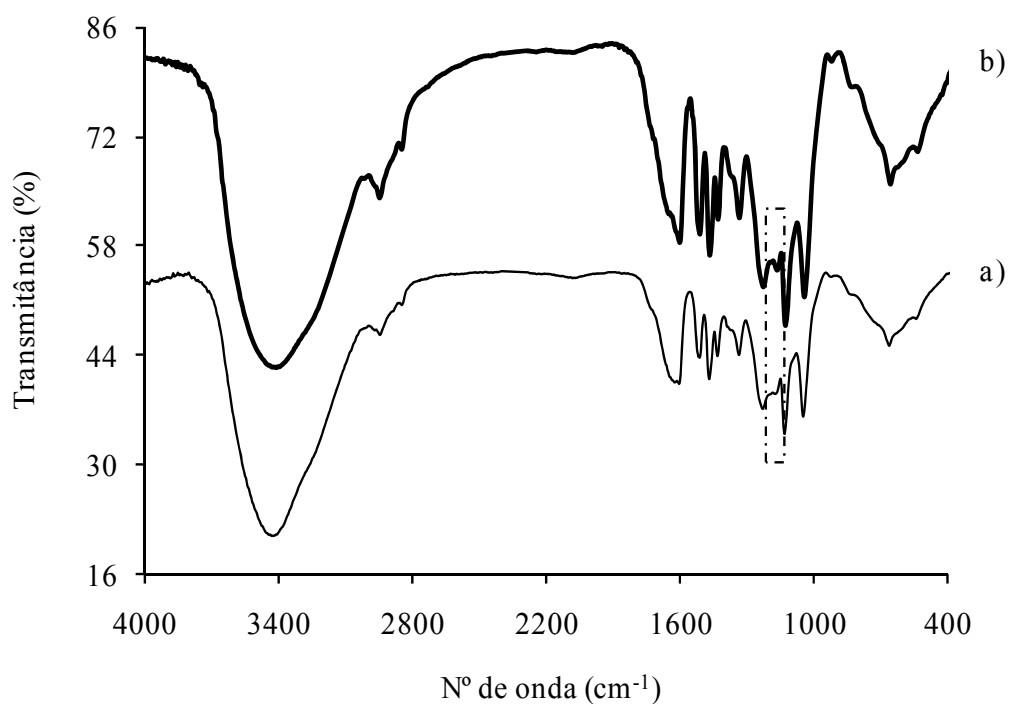


Figura 43 - Espectro de FTIR do: (a) LSF e (b) LSF pré-tratados na mufla a 180°C durante 30 min da madeira do *Eucalyptus globulus*.



### 3.4.2. Calorimetria diferencial de varrimento

A Figura 44 mostra as curvas de DSC do LFF, LSF e LSG realizadas em atmosfera inerte. O pico endotérmico das curvas de DSC coincide com a perda de massa observada nas curvas de TGA para temperaturas inferiores a 120°C (Figura 42) e é atribuído à evaporação da água [252, 253]. Por sua vez, o pico exotérmico coincide com o segundo máximo de degradação das curvas de TGA (Figura 42) e corresponde à degradação térmica do esqueleto molecular da lenhina [254, 255]. Os lenhosulfonatos não apresentam temperatura de transição vítrea quando analisados por DSC [58], devido à heterogeneidade da sua estrutura e influência da humidade da amostra [256].

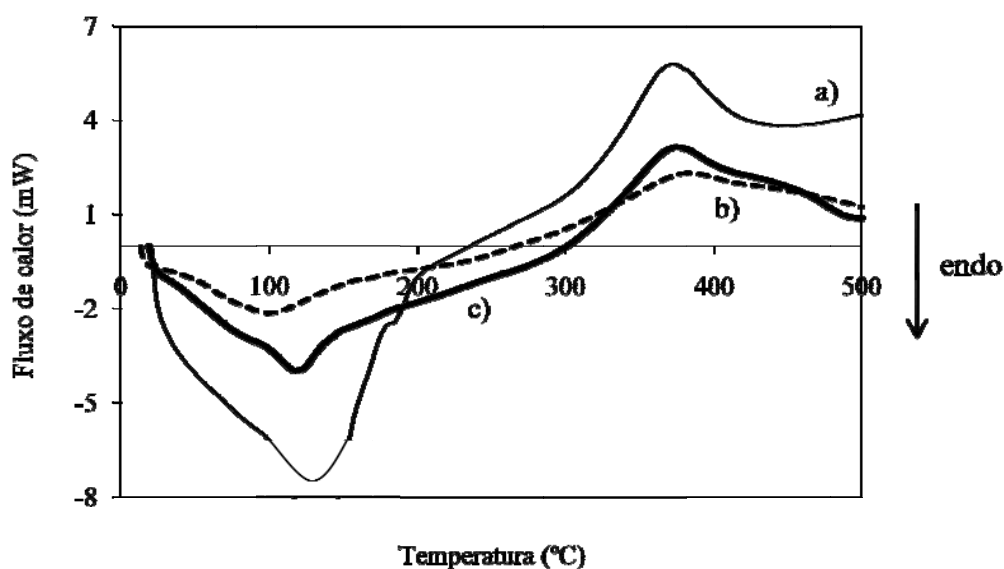


Figura 44 - Curva de DSC do: (a) LFF, (b) LSF e (c) LSG da madeira do *Eucalyptus globulus*.

## 4. Despolimerização oxidativa do licor fino e lenhosulfonatos

Os licores de cozimento foram despolimerizados na presença de oxigénio molecular em meio alcalino com a finalidade de produzir aldeídos aromáticos, como aldeído siríngico e vanilina, que são considerados produtos de valor acrescentado na indústria química. Os

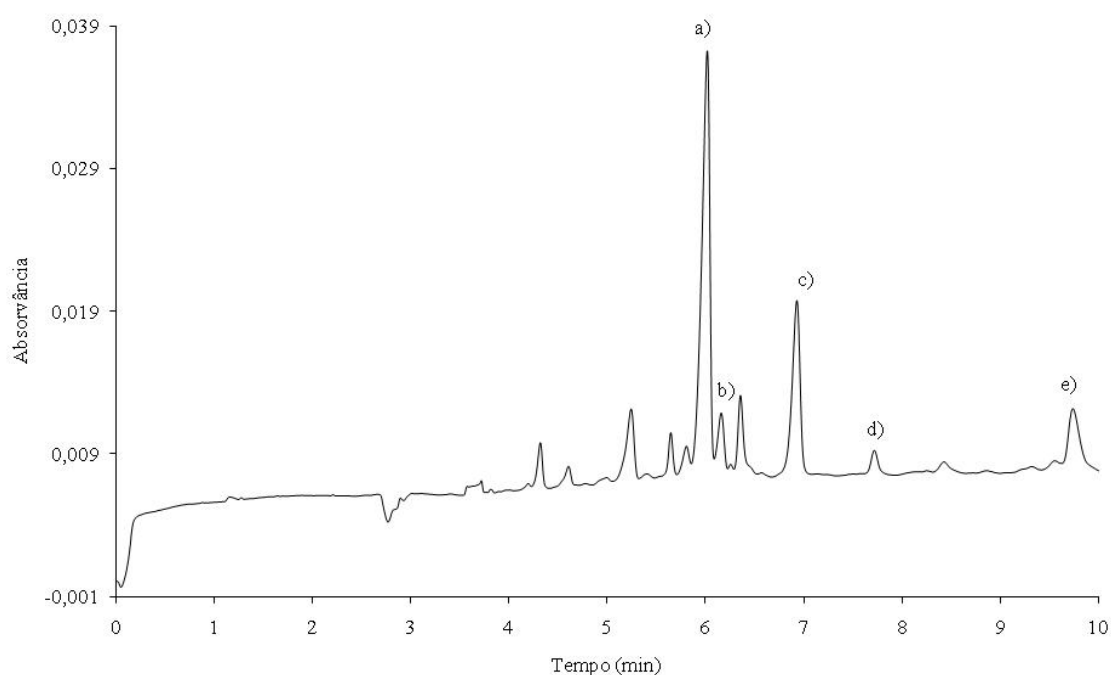
produtos de oxidação do LSG foram identificados e quantificados por GC/MS (Tabela 28). Os resultados mostram que os produtos de oxidação principais resultam da ruptura das ligações C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> entre as unidades de fenilpropano como o aldeído siríngico, vanilina, ácido vanílico e ácido siríngico. No entanto, a ruptura das ligações C<sub>β</sub>-C<sub>γ</sub> entre as unidades de fenilpropano também originam outros produtos de oxidação, tais como a acetoguaiacona e acetaldeídos aromáticos que estão presentes apenas em pequenas quantidades.

O rendimento do aldeído siríngico é muito superior ao dos outros produtos de oxidação (Tabela 28) como esperado, uma vez que a madeira do *Eucalyptus globulus* é constituída, principalmente, por unidades S (82 a 86%) [4, 257]. Outro resultado previsto é o facto do ácido vanílico e ácido siríngico também terem sido detectados e identificados (Tabela 28). A oxidação alcalina da lenhina de madeira resinosas produz apenas vanilina e ácido vanílico; no entanto, a oxidação alcalina da lenhina de madeira de folhosas (*Eucalyptus globulus*) permite obter ainda aldeído siríngico e ácido siríngico [125].

**Tabela 28 - Produtos de oxidação do LSG da madeira do *Eucalyptus globulus* (T = 160°C, t = 10 min, [NaOH] = 0,75 M e P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 6 bar).**

Produtos de oxidação	%
4-Hidroxi-3-metoxi-benzaldeído (vanilina)	3,0
4-Hidroxi-3-metoxi-acetofenona	0,6
4-Hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído (aldeído siríngico)	7,3
2-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)acetaldeído	0,2
Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico (ácido vanílico)	1,4
2-(4-Hidroxi-3,5-dimetoxifenil)acetaldeído	0,5
Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico (ácido siríngico)	0,1

As condições experimentais foram optimizadas [213] e os produtos de oxidação mais importantes (ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina e aldeído siríngico) foram identificados e quantificados por electroforese capilar. A Figura 45 apresenta um electroferograma típico dos produtos de oxidação dos lenhosulfonatos, sendo possível observar a complexidade da amostra através do número de picos.



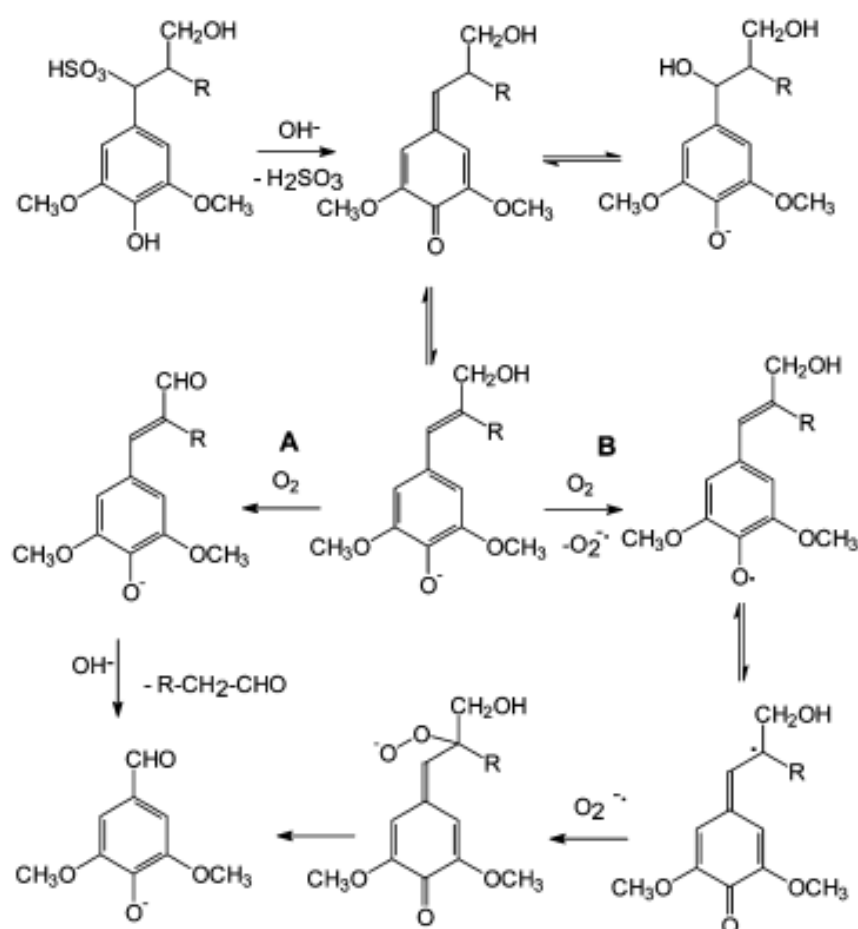
**Figura 45 - Electroferograma dos produtos de oxidação do LSF da madeira do *Eucalyptus globulus*: (a) aldeído siríngico, (b) padrão interno (etilvanilina), (c) vanilina, (d) ácido siríngico e (e) ácido vanílico (T = 150°C, t = 20 min, [NaOH] = 0,75 M e P<sub>O2</sub> = 6 bar).**

Os resultados mostram que o aldeído siríngico é o produto de oxidação principal, seguido da vanilina e do ácido vanílico e, por último, do ácido siríngico que está presente apenas em quantidades vestigiais (Tabela 29).

**Tabela 29 - Produtos de oxidação do LFF, LSF e LSG da madeira do *Eucalyptus globulus* (T = 150°C, t = 20 min, [NaOH] = 0,75 M e P<sub>O2</sub> = 6 bar).**

<b>Produtos de oxidação</b>	<b>LFF</b>	<b>LSF</b>	<b>LSG</b>
Aldeído siríngico (%)	4,8	7,3	6,7
Vanilina (%)	2,0	2,9	1,9
Ácido vanílico (%)	n.d.	0,7	0,2
Ácido siríngico (%)	n.d.	0,2	0,1

O mecanismo de oxidação da lenhina em meio alcalino para a produção de aldeídos aromáticos foi proposto com base em dados cinéticos [213] e algumas considerações gerais (Figura 46). A formação de estruturas da lenhina com ligações duplas conjugadas ocorre via dessulfonação parcial sob condições alcalinas [78]. Esta reacção conduz à formação de estruturas insaturadas  $C_\alpha-C_\beta$  vulneráveis à oxidação com o oxigénio sob condições alcalinas [258-262]. O caminho **A** corresponde à oxidação das estruturas insaturadas  $C_\alpha-C_\beta$  com formação de estruturas do tipo coniferilo/sinapilaldeído que originam a vanilina via reacção heterolítica por clivagem retroaldol das ligações  $C_\alpha-C_\beta$  da cadeia de propano [263, 264]. No caminho **B**, as estruturas insaturadas  $C_\alpha-C_\beta$  são oxidadas com formação radicais fenóxilo produzindo a vanilina via reacção homolítica por clivagem das ligações  $C_\alpha-C_\beta$  e  $C_\beta-O$  da cadeia de propano [262].

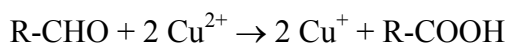


**Figura 46 - Mecanismo de oxidação da lenhina na presença de oxigénio molecular em meio alcalino para a produção de aldeídos aromáticos.**

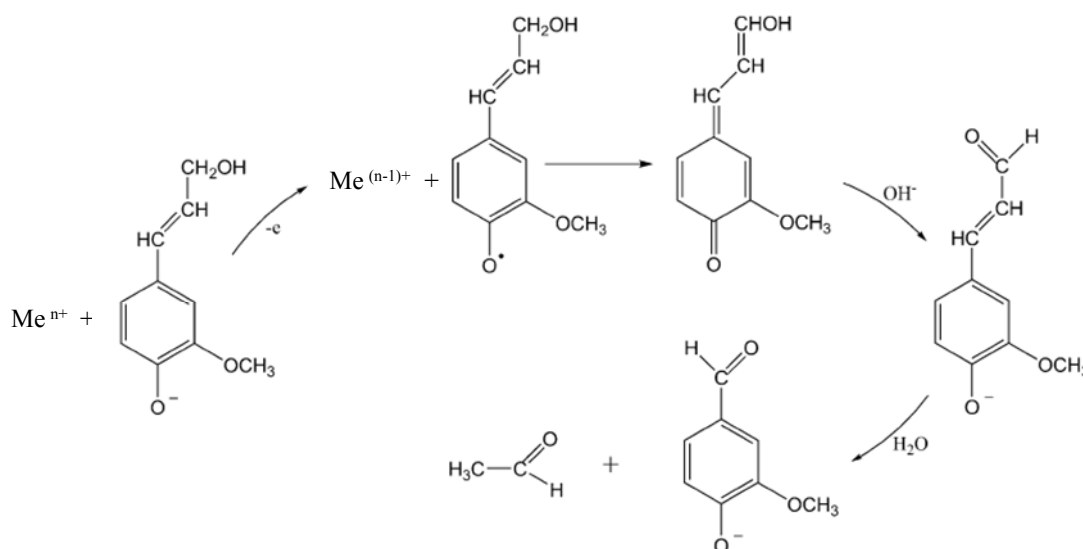
A produção de ácidos aromáticos pela oxidação da lenhina em meio alcalino apresenta um mecanismo diferente do proposto para os aldeídos aromáticos com base em dados cinéticos [125]. Os resultados sugerem que os ácidos aromáticos são obtidos via reacção de Canizzarro e não apenas via oxidação, como referido por Dardelet et al [265]. Os aldeídos aromáticos sob condições alcalinas sofrem reacção de Canizzarro com formação dos ácidos aromáticos correspondentes. Neste tipo de reacção, os aldeídos aromáticos sofrem simultaneamente oxidação e redução [266].

#### **4.1. Efeito do catalisador**

Os sais dos metais de transição são muito utilizados como catalisadores na oxidação da lenhina para a produção de aldeídos aromáticos [78, 260, 263, 267-269]. A eficácia destes catalisadores parece estar relacionada com o seu elevado potencial de oxidação que transfere mais facilmente electrões do anel aromático [267]. Os catiões metálicos no estado de oxidação superior ( $Me^{n+}$ ) retiram um electrão do anel aromático do anião fenóxilo formando radicais fenóxilo que sofrem dismutação ou subtracção de um protão seguido de oxidação originando a quinonametide. A adição nucleófila do ião hidróxido à quinonametide resulta na formação do coniferaldeído que sofre clivagem retroaldol originando a vanilina (Figura 47) [263]. O excesso de catalisador ( $Me^{n+}$ ) pode ser problemático, uma vez que pode conduzir à superoxidação dos aldeídos aromáticos e, consequentemente, afectar negativamente o seu rendimento [265]. A Tabela 30 apresenta os resultados dos produtos de oxidação do LFF, LSF e LSG na presença do catalisador  $CuSO_4$ . O rendimento do aldeído siríngico, vanilina e ácido vanílico aumentou; enquanto, o ácido siríngico continua presente apenas em quantidades residuais. No entanto, o efeito do catalisador foi relativamente moderado ( $< 50\%$ , Figura 48) comparado com outros estudos que mostraram a elevada eficiência dos sais de cobre através do aumento do rendimento dos aldeídos aromáticos em mais do que 100% [78, 263, 267-269]. Esta discrepância pode ser explicada pela presença de açúcares nos licores de cozimento que reagem com o ião metálico  $Cu^{2+}$  consumindo, assim, as espécies activas do catalisador de acordo com a seguinte equação:



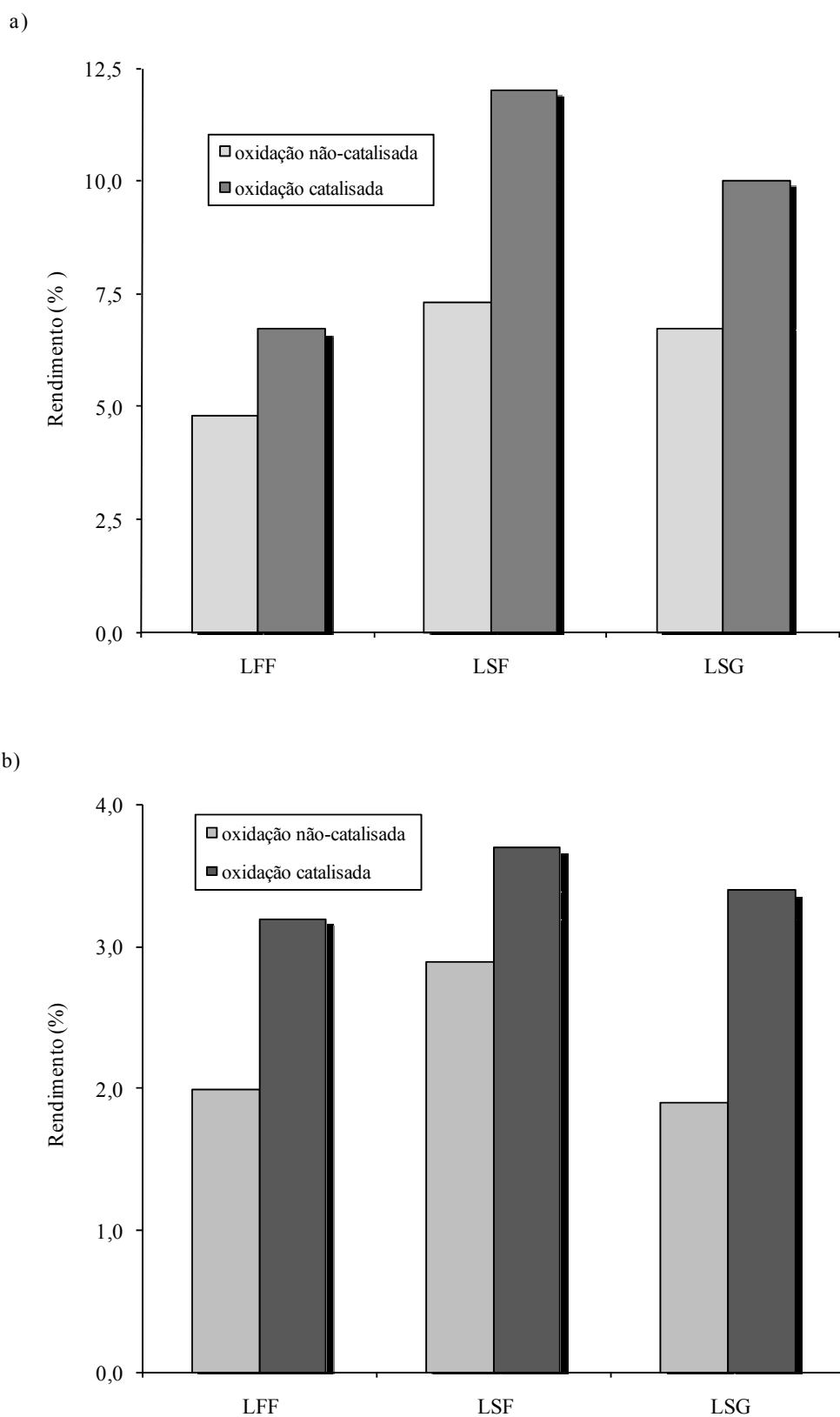
Os resultados obtidos para os aldeídos aromáticos no LSF na presença do catalisador  $\text{CuSO}_4$  são promissores (~ 16%) sugerindo que o *Eucalyptus globulus* representa uma boa matéria-prima para a produção de aldeído siríngico e vanilina.



**Figura 47 - Mecanismo de oxidação da lenhina na presença de oxigênio molecular em meio alcalino com catalisador para a produção de aldeídos aromáticos [263].**

**Tabela 30 - Produtos de oxidação na presença do catalisador,  $\text{CuSO}_4$ , do LFF, LSF e LSG da madeira do *Eucalyptus globulus* ( $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $t = 20$  min,  $[\text{NaOH}] = 0,75$  M e  $P_{\text{O}_2} = 6$  bar).**

Produtos de oxidação	LFF	LSF	LSG
Aldeído siríngico (%)	6,7	12,0	10,0
Vanilina (%)	3,2	3,7	3,4
Ácido vanílico (%)	0,2	0,8	0,4
Ácido siríngico (%)	n.d.	0,2	0,1



**Figura 48 - Rendimento dos aldeídos aromáticos na oxidação alcalina do LFF, LSF e LSG não-catalisada e catalisada com  $\text{CuSO}_4$  do: (a) aldeído siríngico e (b) vanilina da madeira do *Eucalyptus globulus* ( $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $t = 20$  min,  $[\text{NaOH}] = 0,75$  M e  $P_{\text{O}_2} = 6$  bar).**

## **4.2. Efeito de contaminantes**

A oxidação dos licores de cozimento mostra uma dependência entre o rendimento dos produtos de oxidação e o teor de açúcares (Tabela 21 e Figura 48). Por exemplo, o LSF apresenta um menor teor de açúcares e um maior rendimento dos aldeídos aromáticos do que o LFF e LSG. Na oxidação catalisada, o efeito negativo dos açúcares pode ser explicado pela competição entre a lenhina e os açúcares pelas espécies activas do catalisador (capítulo 4.1). Na oxidação não catalisada, os açúcares podem competir com a lenhina pelo consumo de reagentes como o oxigénio e a alcalinidade do meio. No entanto, algumas interacções entre os açúcares e os produtos de reacção (aldeídos aromáticos) não podem ser excluídas. Por exemplo, as estruturas do tipo benzaldeído reagem com os açúcares sob condições alcalinas via condensação aldol com formação de ligações C-C entre a lenhina e os açúcares de acordo com o uso de compostos modelo [270].



# COMPOSTOS MODELO

---

## 5. Poliestirenos

O *p*-metoxiestireno e o 3,4-dimetoxiestireno foram polimerizados por poliadição. Os monómeros e os polímeros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, cromatografia de permeação em gel, termogavimetria e calorimetria diferencial de varrimento.

### 5.1. Caracterização dos monómeros

#### 5.1.1. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de FTIR do *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno são similares (Figura 49), a atribuição das bandas de absorção mais características estão apresentadas na Tabela 31. No *p*-metoxiestireno aparece uma banda de absorção a  $1243\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao grupo metoxilo; enquanto, no 3,4-dimetoxiestireno aparecem duas bandas de absorção a  $1256$  e  $1233\text{ cm}^{-1}$  correspondentes aos dois grupos metoxilos. As bandas de absorção entre  $1392$  e  $1329\text{ cm}^{-1}$  apenas presentes no 3,4-dimetoxiestireno indicam a presença de um maior número de ligações C-H dos alcanos.

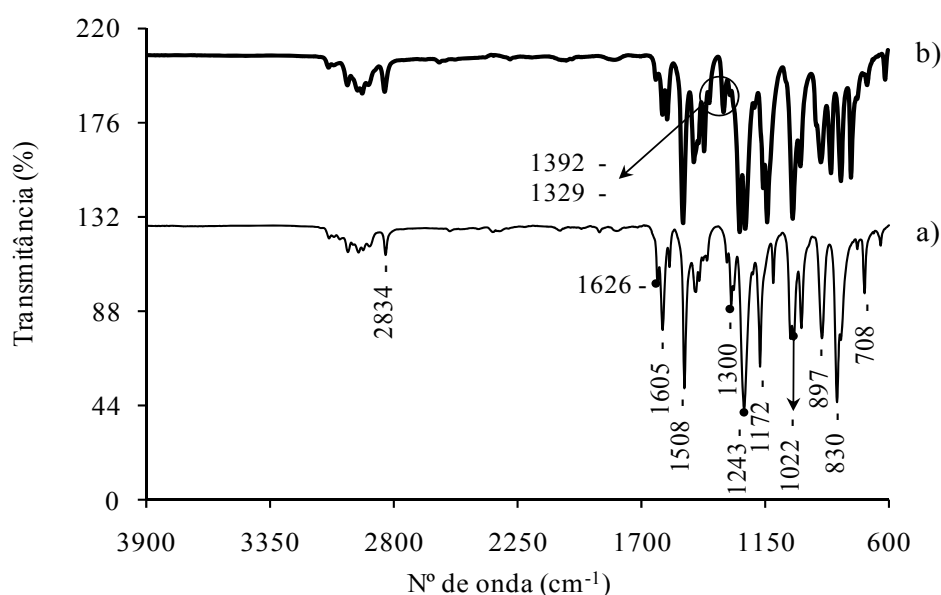


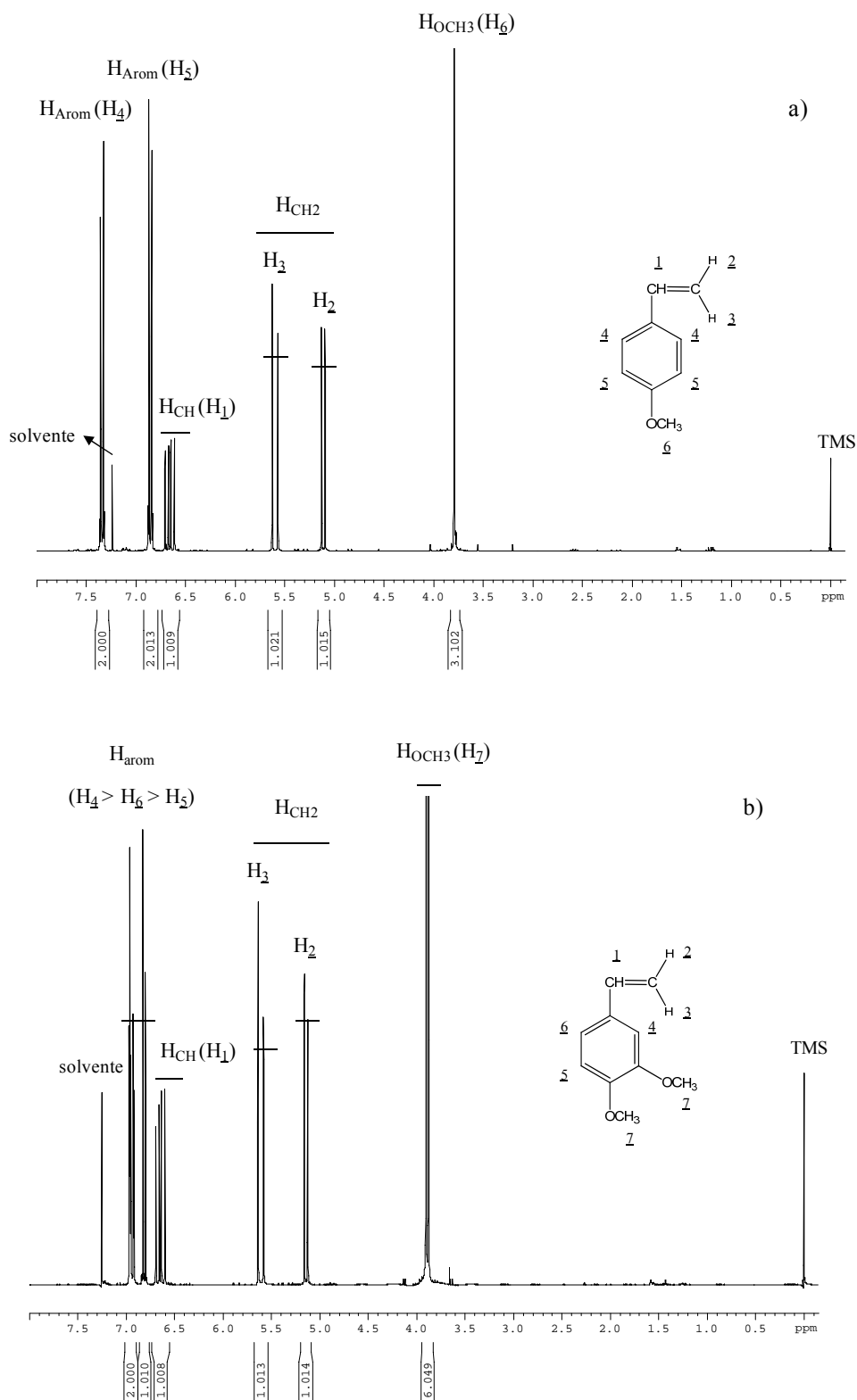
Figura 49 - Espectro de FTIR do: (a) *p*-metoxiestireno e (b) 3,4-dimetoxiestireno.

Tabela 31 - Bandas de absorção mais características do espectro de FTIR do *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno [217, 229, 230, 271, 272].

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda
3084-3001	alongamento C-H (anel aromático)
2999-2833	alongamento C-H (alcano)
1630-1626	alongamento C=C (vinílico)
1605-1601	alongamento C=C (anel aromático, típica)
1579-1574	alongamento C=C e C-H (anel aromático)
1509-1508	alongamento C=C (anel aromático, típica)
1461-1407	alongamento C=C e C-H (anel aromático) + flexão C-H (alcano)
1392-1329	flexão C-H (alcano)
1318-1022	alongamento C-O (éter)
988-637	deformação fora do plano C-H (anel aromático)

### 5.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A Figura 50 mostra os espectros de RMN de <sup>1</sup>H do *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno, a atribuição dos sinais está apresentada na Tabela 32. A integração dos sinais coincide com o número de prótons existentes na estrutura dos dois monômeros.

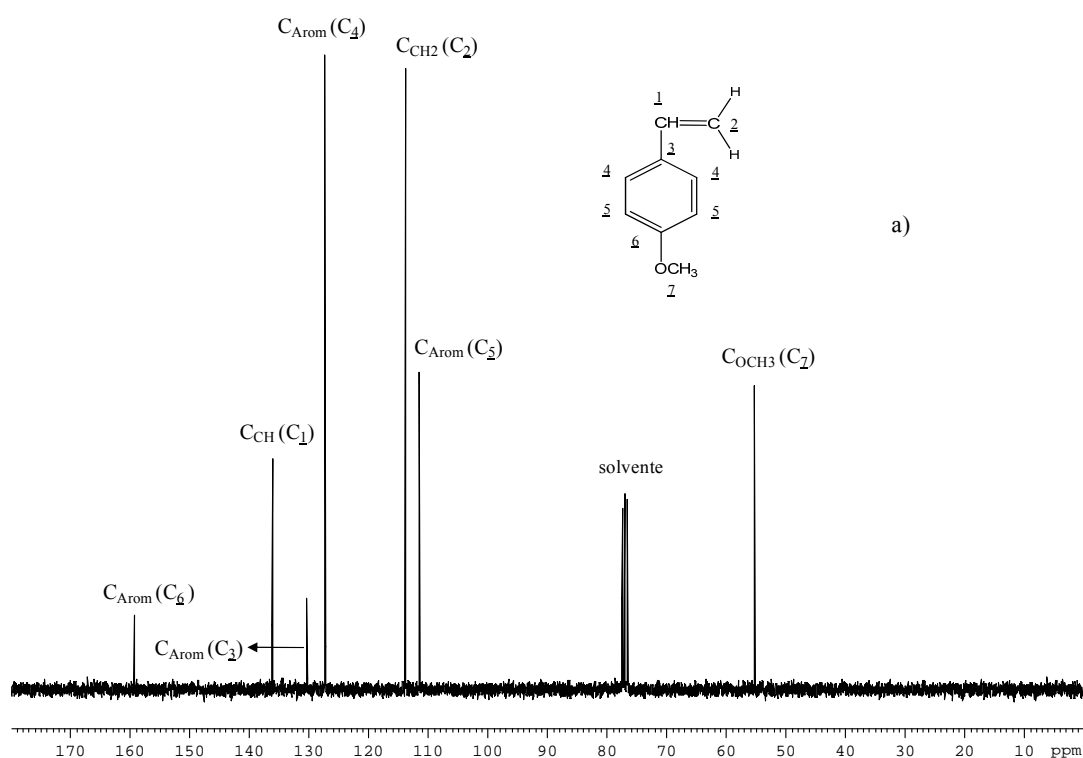


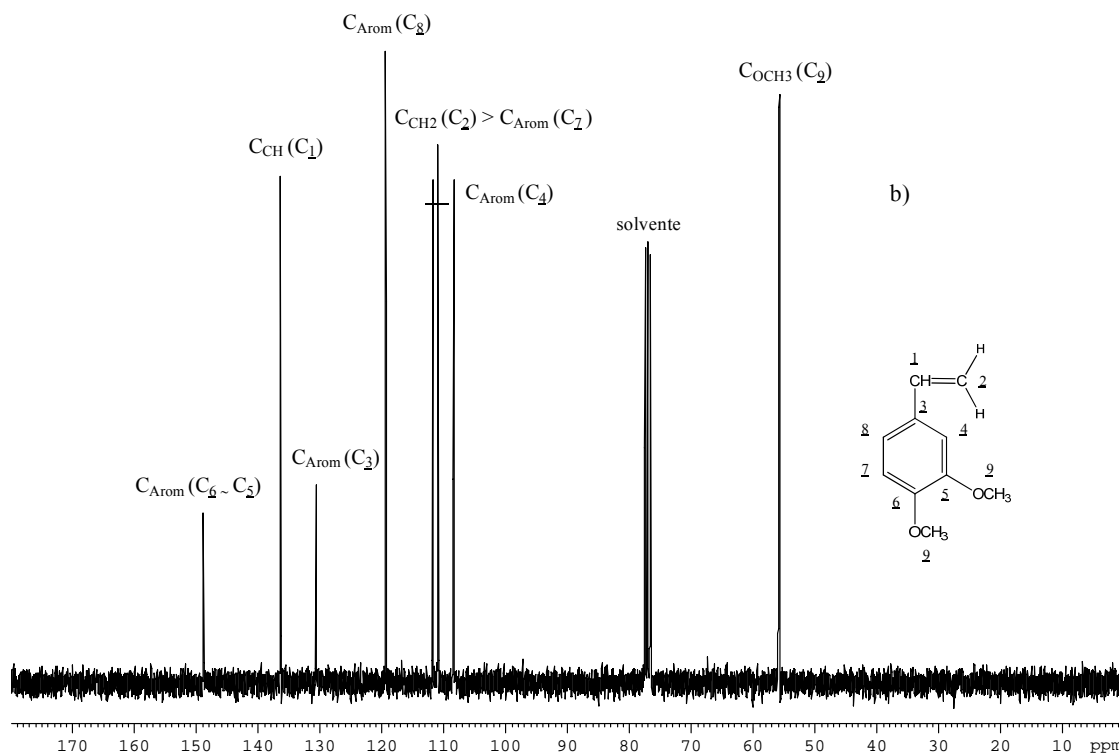
**Figura 50 - Espectro de RMN de <sup>1</sup>H em clorofórmio deuterado do: (a) *p*-metoxiestireno e (b) 3,4-dimetoxiestireno.**

**Tabela 32 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno [272, 273].**

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
7,40-6,81	H aromático
6,70-5,10	H vinílico
3,90-3,80	H metoxilo

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno, assim como, a atribuição dos sinais estão apresentados na Figura 51 e Tabela 33, respectivamente.





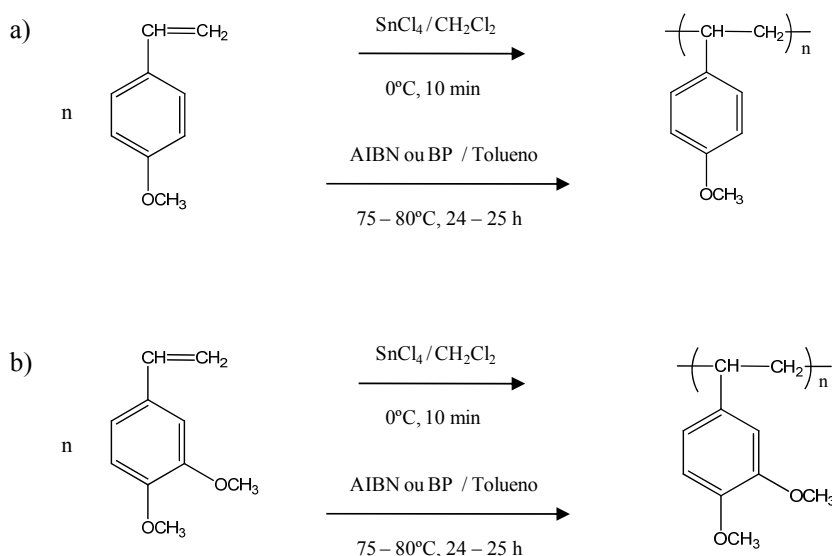
**Figura 51** - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em clorofórmio deuterado do: (a) *p*-metoxiestireno e (b) 3,4-dimetoxiestireno.

**Tabela 33** - Sinais característicos do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno [272, 273].

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
159-108	C aromático
136-112	C vinílico
56-55	C metoxilo

## 5.2. Reacção de polimerização

A polimerização catiónica do *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno com tetracloreto de estanho ( $\text{SnCl}_4$ ) em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) resultou na produção de dois polímeros sólidos de cor branca (Figura 52). A polimerização radicalar dos dois estirenos metoxi substituídos com azobisisobutironitrilo (AIBN) e peróxido de benzoílo (BP) em tolueno também resultou na síntese de dois polímeros sólidos de cor branca (Figura 52).



**Figura 52 - Polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e radicalar com AIBN ou BP em tolueno do: (a) *p*-metoxiestireno e (b) 3,4-dimetoxiestireno.**

### 5.2.1. Polimerização catiónica versus polimerização radicalar

Nas polimerizações catiónicas é necessário trabalhar a temperaturas baixas [111] para minimizar a ocorrência de reacções secundárias que dificultam a produção de polímeros de elevado peso molecular. O rendimento obtido para os vários polímeros mostra claramente que a polimerização catiónica do *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno é mais eficiente do que a polimerização radicalar (Tabela 34). Este resultado pode ser explicado pelo efeito do substituinte (grupo dador de electrões) que é responsável pelo aumento da densidade da nuvem electrónica da ligação dupla carbono-carbono estabilizando, assim, as espécies de propagação catiónicas por ressonância [115].

O poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizado por polimerização catiónica apresenta um rendimento inferior ao do poli(*p*-metoxiestireno), devido aos substituintes terem uma orientação não-cooperativa ou antagónica desestabilizando as espécies de propagação e diminuindo a reactividade do catião (Tabela 34). Esta orientação resulta dos substituintes serem grupos dadores de electrões e estarem nas posições 3 e 4 do anel aromático [153]. No entanto, o rendimento do poli(3,4-dimetoxiestireno) produzido por polimerização radicalar é superior ao do poli(*p*-metoxiestireno) (Tabela 34). Esta discrepância pode ser

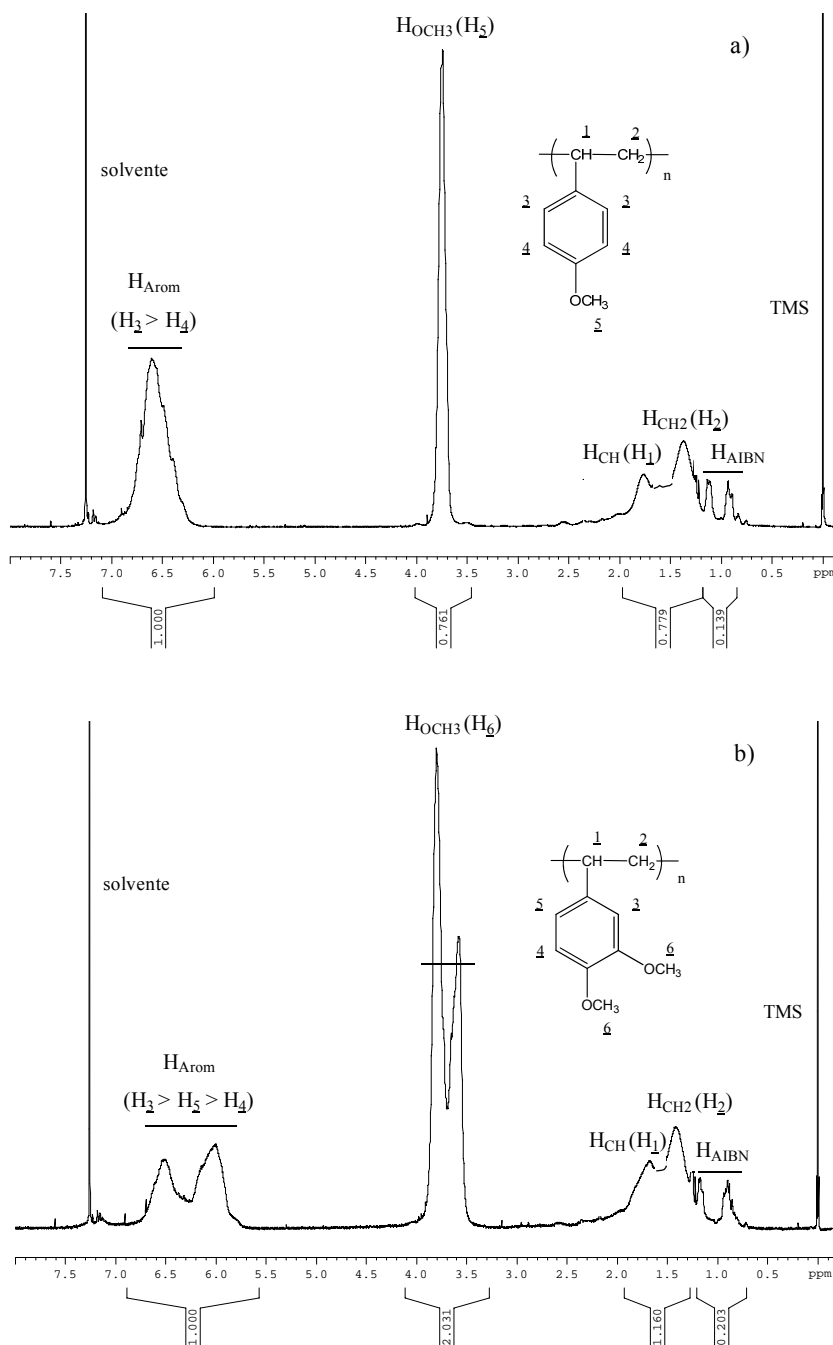
explicada pela estabilidade das espécies de propagação que depende do substituinte. Os radicais são, geralmente, muito reactivos devido a possuírem um electrão desemparelhado [114]. Um radical pouco estável ou mesmo instável reage muito facilmente com qualquer composto ao contrário de um radical estável. A presença de substituintes com tendência para estabilizar as espécies de propagação diminui a reactividade do radical. Assim, o segundo grupo metoxilo na posição *meta* do anel aromático tem um efeito desestabilizador na polimerização catiónica (menor rendimento) e radicalar (maior rendimento).

**Tabela 34 - Rendimento do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização catiónica e polimerização radicalar.**

<b>Polimerização catiónica com SnCl<sub>4</sub> em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>Rendimento (%)</b>
poli( <i>p</i> -metoxiestireno)	92
poli(3,4-dimetoxiestireno)	72
<b>Polimerização radicalar com AIBN em tolueno</b>	<b>Rendimento (%)</b>
poli( <i>p</i> -metoxiestireno)	18
poli(3,4-dimetoxiestireno)	32
<b>Polimerização radicalar com BP em tolueno</b>	<b>Rendimento (%)</b>
poli( <i>p</i> -metoxiestireno)	14
poli(3,4-dimetoxiestireno)	—

Os resultados encontrados na literatura para a polimerização catiónica do *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno [146, 150], assim como, os obtidos neste trabalho não são concordantes. Rooney [146] sintetizou o poli(3,4-dimetoxiestireno) por polimerização catiónica em diclorometano na presença de hexacloroantimonato de tritilo e observou que o segundo grupo metoxilo praticamente não altera a reactividade da reacção de polimerização. Nair et al [150] prepararam a dimerização catiónica do *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno na presença do nitrato de antiamónio e cério (IV) em metanol e verificaram um aumento da reactividade da reacção de polimerização com o segundo grupo metoxilo. Neste trabalho, os resultados sugerem que o segundo grupo metoxilo diminui a reactividade da reacção de polimerização de acordo com os princípios fundamentais da Química Orgânica em relação à orientação dos substituintes no anel aromático.

Os resultados por espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$  do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) produzidos por polimerização radicalar com AIBN em tolueno, mostram a presença de fragmentos dos iniciadores como grupos terminais (Figura 53). O grau de polimerização dos polímeros foi calculado com base nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (Tabela 35).



**Figura 53 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em clorofórmio deuterado do: (a) poli(*p*-metoxiestireno) e (b) poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização radicalar com AIBN em tolueno.**



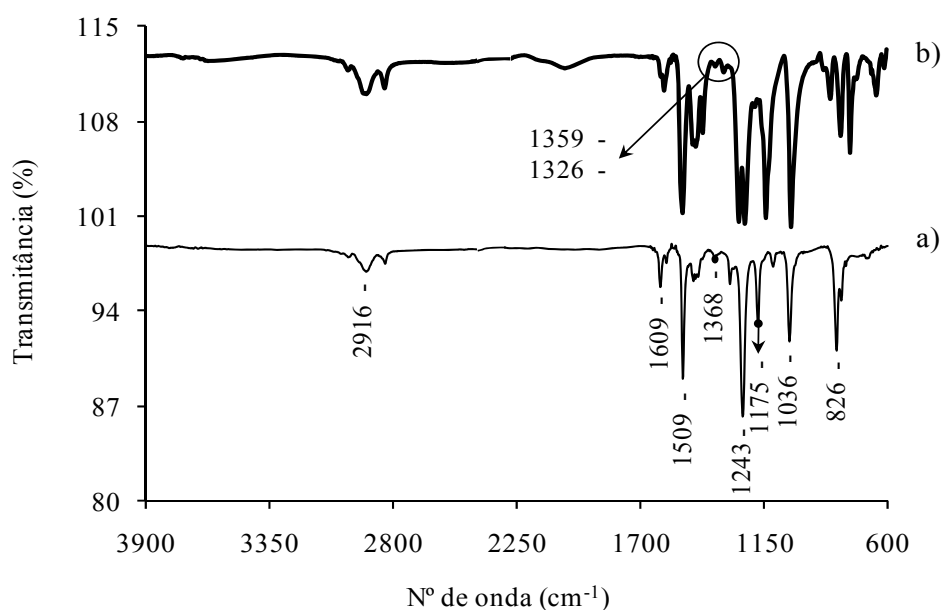
**Tabela 35 - Grau de polimerização (DP) do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização radicalar.**

Polimerização radicalar com AIBN em tolueno	DP
poli( <i>p</i> -metoxiestireno)	11
poli(3,4-dimetoxiestireno)	10
Polimerização radicalar com BP em tolueno	DP
poli( <i>p</i> -metoxiestireno)	15

## 5.3. Caracterização dos polímeros

### 5.3.1. Espectroscopia de infravermelho

A formação do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) foi confirmada por FTIR (Figura 54) através do desaparecimento da banda de absorção a 1630-1626 cm<sup>-1</sup> correspondente à ligação C=C do grupo vinílico dos monómeros. A Tabela 36 mostra a atribuição das bandas de absorção mais características dos espectros de FTIR dos polímeros.



**Figura 54 - Espectro de FTIR do: (a) poli(*p*-metoxiestireno) e (b) poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização catiónica com SnCl<sub>4</sub> em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**

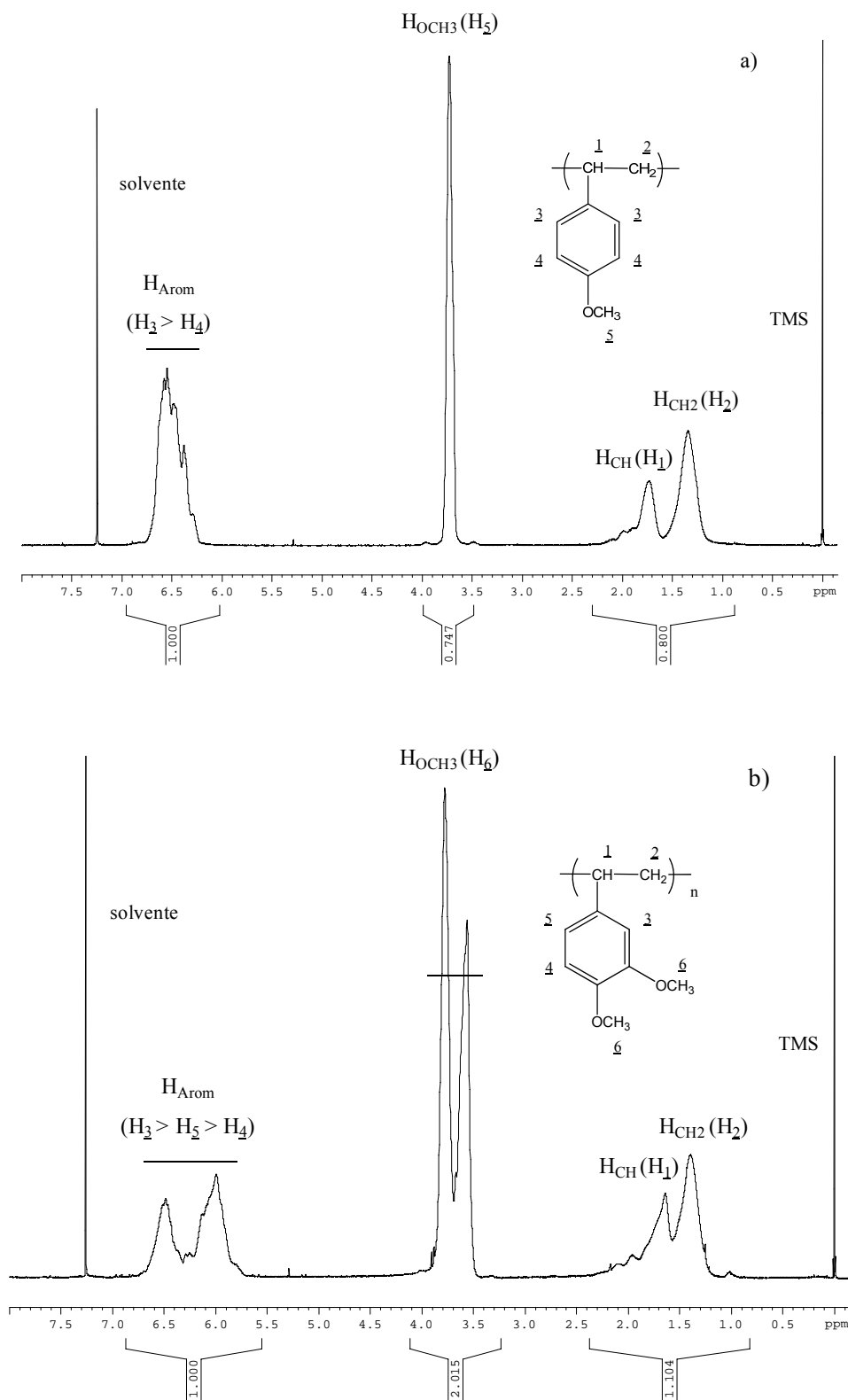
No poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno), as bandas de absorção do grupo metoxilo aparecem a 1243 cm<sup>-1</sup> (um grupo metoxilo) e a 1256 e 1229 cm<sup>-1</sup> (dois grupos metoxilos), respectivamente. As bandas de absorção entre 1368 e 1326 cm<sup>-1</sup> correspondentes às ligações C-H dos alcanos estão presentes nos dois polímeros; no entanto, o poli(3,4-dimetoxiestireno) apresenta duas bandas de absorção e o poli(*p*-metoxiestireno) apenas uma banda de absorção. Este resultado sugere a presença de um maior número de ligações C-H dos alcanos no poli(3,4-dimetoxiestireno) corroborando o resultado obtido para os monómeros.

**Tabela 36 - Bandas de absorção mais características do espectro de FTIR do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização catiônica com SnCl<sub>4</sub> em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [217, 229, 230, 271, 272].**

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda
2992-2832	alongamento C-H (alcano)
1609-1605	alongamento C =C (anel aromático, típica)
1586-1582	alongamento C=C e C-H (anel aromático)
1514-1504	alongamento C =C (anel aromático, típica)
1463-1416	alongamento C=C e C-H (anel aromático) + flexão C-H (alcano)
1368-1326	flexão C-H (alcano)
1300-1024	alongamento C-O (éter)
879-636	deformação fora do plano C-H (anel aromático)

### **5.3.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**

A Figura 55 mostra os espectros de RMN <sup>1</sup>H do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno), a atribuição dos sinais está apresentada na Tabela 37. A ausência dos sinais correspondentes ao grupo vinílico (6,70-5,10 ppm) característico dos dois monómeros confirma a formação dos polímeros. A integração dos sinais coincide com o número de prótons existentes na estrutura das unidades de repetição dos dois polímeros.

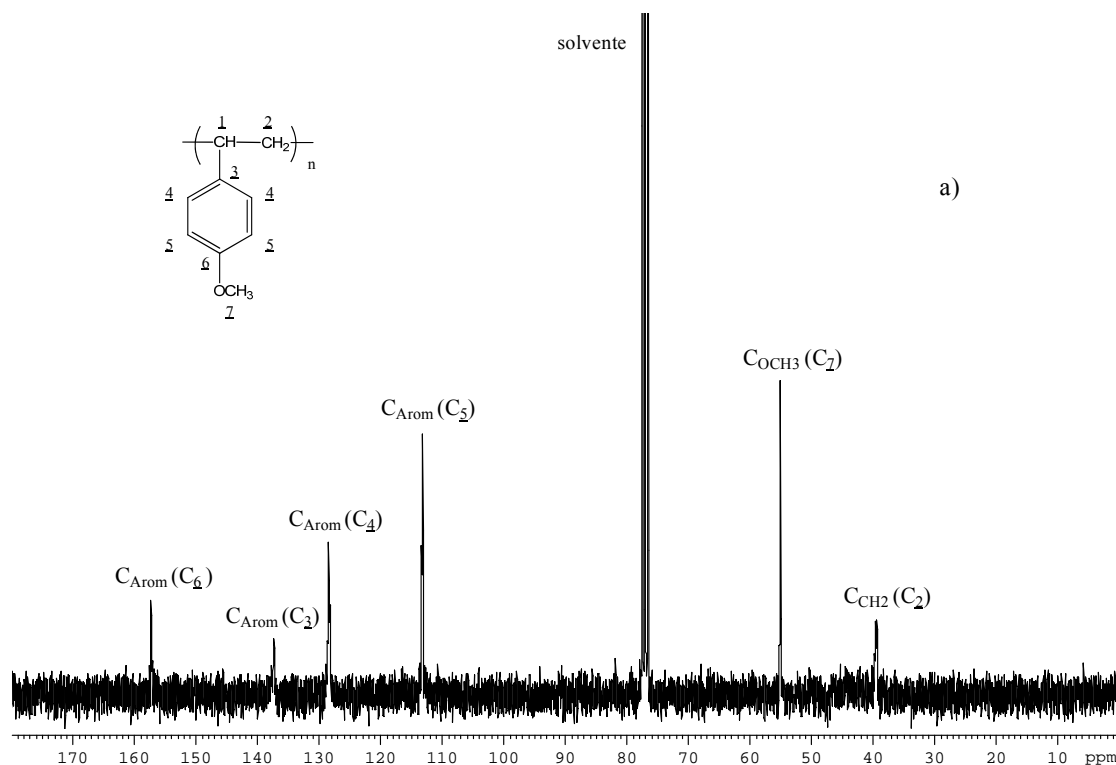


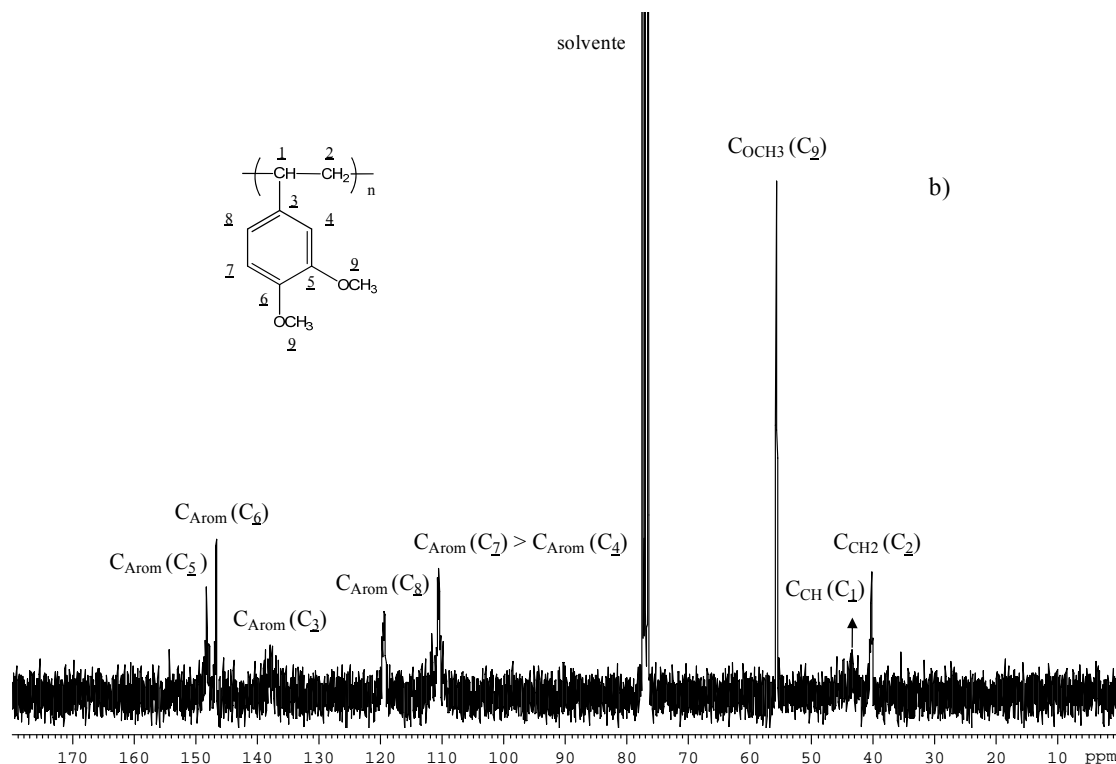
**Figura 55 - Espectro de RMN de <sup>1</sup>H em clorofórmio deuterado do: (a) poli(*p*-metoxiestireno) e (b) poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização catiónica com SnCl<sub>4</sub> em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**

**Tabela 37 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização catiônica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [272, 273].**

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
6,61-6,00	H aromático
3,78-3,56	H metoxilo
1,73-1,34	H benzílico / H alceno

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) também mostram o desaparecimento dos sinais correspondentes ao grupo vinílico (136 e 114-112 ppm) característico dos dois monómeros que confirma a formação dos polímeros (Figura 56). A atribuição dos sinais dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  está apresentada na Tabela 38.





**Figura 56** - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em clorofórmio deuterado do: (a) poli(*p*-metoxiestireno) e (b) poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização catiônica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

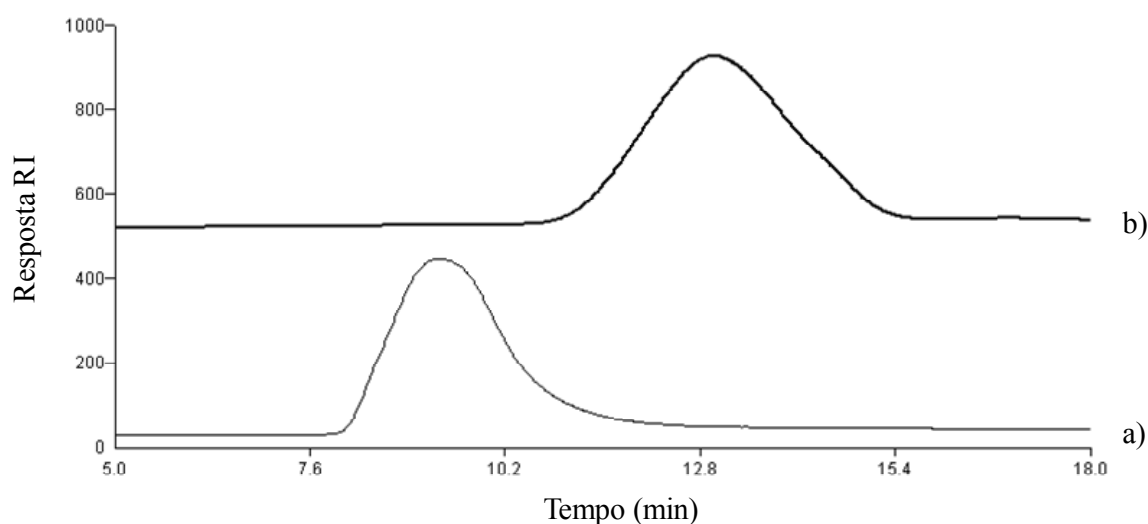
**Tabela 38** - Sinais característicos do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização catiônica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . [272-274].

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
157-110	C aromático
56-55	C metoxilo
40-39	C alcano

### 5.3.3. Cromatografia de permeação em gel

O peso molecular do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) foi determinado por GPC (Figura 57 e Tabela 39). Os resultados mostram que os polímeros possuem uma distribuição de pesos moleculares relativamente estreita; no entanto, os seus pesos moleculares são muito discrepantes. Esta diferença pode estar relacionada com o

tempo de vida da espécie activa [275], a qual na etapa de propagação é desestabilizada e desactivada terminando a reacção de polimerização. A etapa de terminação pode ocorrer por combinação e dismutação ou ainda por transferência de cadeia [111]. A ocorrência de reacções de transferência de cadeia resulta na diminuição do comprimento das cadeias poliméricas [111] e, conseqüentemente, na diminuição do peso molecular do polímero. A diferença entre os pesos moleculares ( $M_w$ ) dos dois polímeros pode, assim, ser explicada com base na ocorrência de reacções de transferência. A presença do segundo grupo metoxilo no anel aromático torna o polímero mais susceptível a este tipo de reacções de terminação, diminuindo significativamente o peso molecular [146]. A distribuição de pesos moleculares dos polímeros depende do tipo de polimerização. Nos polímeros de adição, a distribuição de pesos moleculares é larga ( $M_w/M_n = 2$  a 5); enquanto, nos polímeros de condensação a distribuição de pesos moleculares é mais estreita ( $M_w/M_n = 2$ ) [276, 277].



**Figura 57 - Curva de GPC em tetrahidrofurano do: (a) poli(*p*-metoxiestireno) e (b) poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**

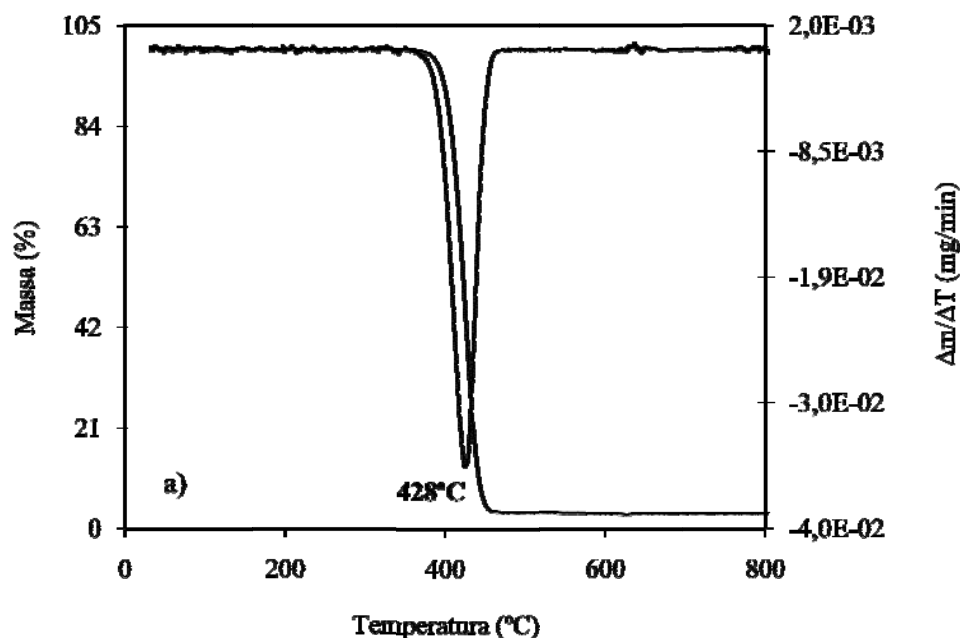
**Tabela 39 - Pesos moleculares ( $M_w$ ), grau de polimerização (DP) e polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  determinados com base em GPC.**

Polimerização catiónica	$M_w$ (Da)	DP	$M_w/M_n$
poli( <i>p</i> -metoxiestireno)	235000	1754	1,5
poli(3,4-dimetoxiestireno)	18800	115	1,7

As curvas de GPC do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) apresentam tempos de retenção diferentes (9,3 e 13,0 min, respectivamente) (Figura 57). Esta discrepância está relacionada com os diferentes pesos moleculares dos dois polímeros (Tabela 39). As cadeias poliméricas penetram nos poros da coluna e são retidas de acordo com o seu tamanho. As cadeias de menor massa molecular percorrem um caminho maior do que as cadeias de maior massa molecular demorando mais tempo a ser eluídas [277]. O peso molecular do poli(*p*-metoxiestireno) é muito superior ao do poli(3,4-dimetoxiestireno), sendo este polímero eluído mais rapidamente (menor tempo de retenção).

#### 5.3.4. Termogavimetria

A estabilidade térmica do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) foram analisadas por TGA em atmosfera inerte (Figura 58) e oxidativa. Os dois polímeros mostram um comportamento similar em ambas as atmosferas com temperaturas de degradação diferentes (Tabela 40).



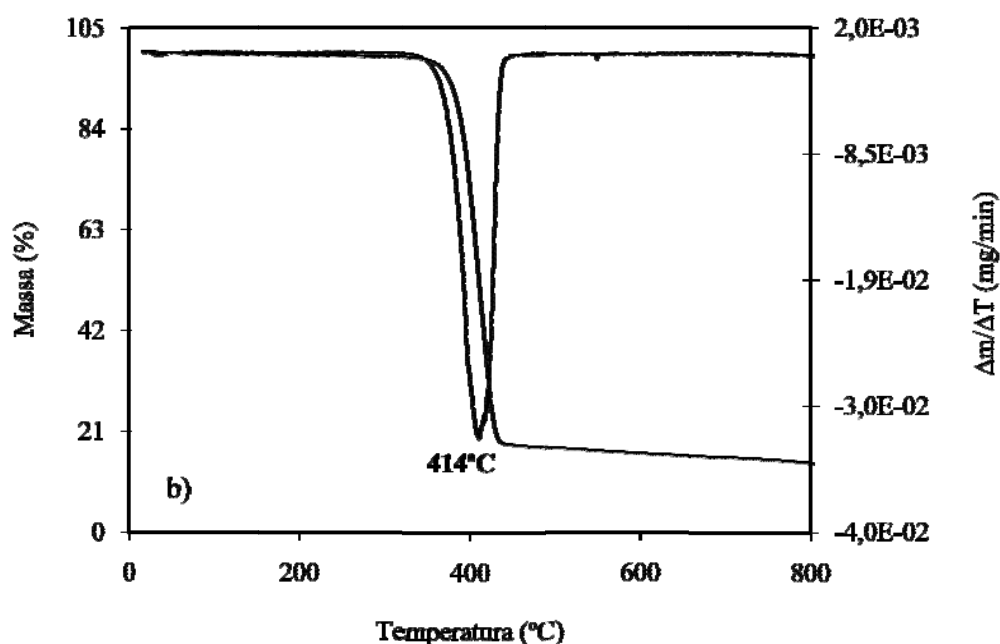


Figura 58 - Curva de TGA em atmosfera inerte do: (a) poli(*p*-metoxiestireno) e (b) poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizado por polimerização catiônica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

O poli(*p*-metoxiestireno) apresenta uma maior estabilidade térmica como é possível observar pelo aumento da temperatura de degradação. Este resultado é corroborado por Malhotra et al [199] que estudaram a estabilidade térmica do poliestireno e poli(*p*-metoxiestireno), tendo concluído que a presença do grupo metoxilo no anel aromático diminui a estabilidade térmica. O baixo teor de resíduos a 800°C do poli(*p*-metoxiestireno) sugere que este polímero é praticamente todo degradado. No poli(3,4-dimetoxiestireno) esta situação não é observada, uma vez que o teor de resíduos a 800°C não pode ser desprezado. Esta discrepância está, provavelmente, associada às diferenças estruturais existentes entre os dois polímeros. O poli(3,4-dimetoxiestireno) não sofre degradação completa devido à presença do segundo grupo metoxilo no anel aromático. A estabilidade térmica dos dois polímeros é menor em ar do que em azoto, devido à degradação oxidativa [278]. Abate et al [279] estudaram a estabilidade térmica do poliestireno em atmosfera inerte e oxidativa e obtiveram resultados similares. A degradação térmica do poliestireno em azoto e ar foi também estudada por Tai et al [280] que confirmaram os resultados anteriores.



**Tabela 40 - Temperatura de degradação inicial ( $T_{di}$ ), temperatura de degradação ( $T_d$ ) e teor de resíduos a 800°C ( $R_{800}$ ) do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização catiônica com  $SnCl_4$ .**

<b>Polimerização catiônica em <math>N_2</math></b>	<b><math>T_{di}</math> (°C)</b>	<b><math>T_d</math> (°C)</b>	<b><math>R_{800}</math> (% em massa)</b>
poli( <i>p</i> -metoxiestireno)	386	428	3,1
poli(3,4-dimetoxiestireno)	355	414	14,4
<b>Polimerização catiônica em ar</b>	<b><math>T_{di}</math> (°C)</b>	<b><math>T_d</math> (°C)</b>	<b><math>R_{800}</math> (% em massa)</b>
poli( <i>p</i> -metoxiestireno)	335	417	2,7
poli(3,4-dimetoxiestireno)	341	405	19,0

### **5.3.5. Calorimetria diferencial de varrimento**

As curvas de DSC do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) foram realizadas em atmosfera inerte (Figura 59) e oxidativa, tendo sido registadas após duas corridas. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos dois polímeros não varia com o tipo de atmosfera. O poli(3,4-dimetoxiestireno) apresenta uma  $T_g$  inferior ao poli(*p*-metoxiestireno), devido à presença do segundo grupo metoxilo no anel aromático. A  $T_g$  aumenta com o tamanho dos grupos substituintes, como é possível verificar comparando o poliestireno (100°C) [175] com o poli(*p*-metoxiestireno) (114°C). Este resultado é confirmado por Malhotra et al [199] que estudaram o poliestireno e o poli(*p*-metoxiestireno), tendo concluído que a presença do grupo metoxilo no anel aromático aumenta a  $T_g$  (106°C e 113°C, respectivamente). No entanto, no poli(3,4-dimetoxiestireno) a presença do segundo grupo metoxilo no anel aromático tem um efeito contrário diminuindo a  $T_g$ . Esta situação pode ser explicada pelo aumento do volume local dos substituintes devido à substituição lateral que impede um empacotamento eficaz das cadeias poliméricas. Na literatura, a  $T_g$  do poli(*p*-metoxiestireno) varia entre 89°C e 113°C [199]; enquanto, a  $T_g$  do poli(3,4-dimetoxiestireno) é 53°C [151]. Estes valores não podem ser comparados com os obtidos neste trabalho, uma vez que nem todas as condições experimentais são conhecidas.

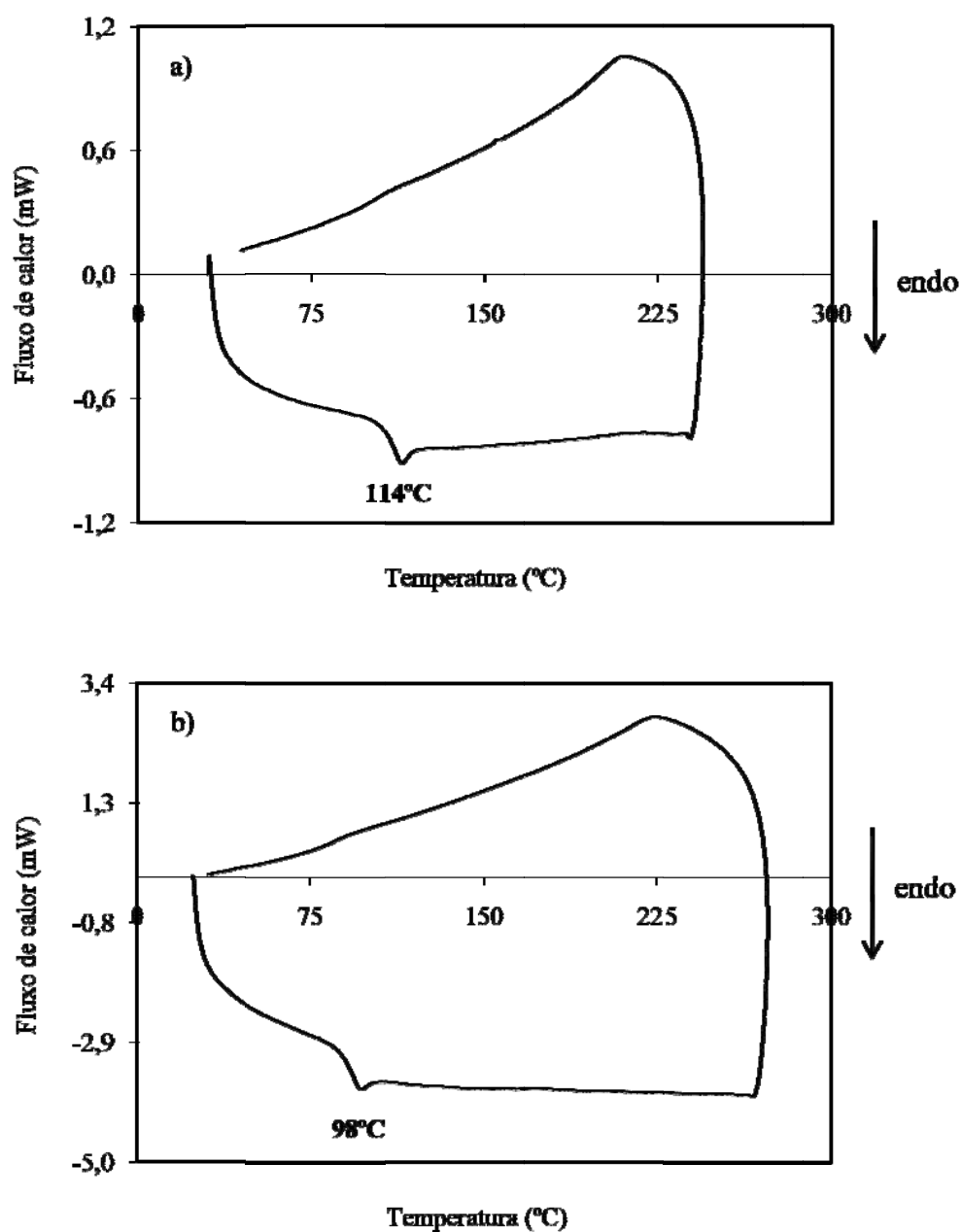


Figura 59 - Curva de DSC em atmosfera inerte do: (a) poli(*p*-metoxiestireno) e (b) poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 6. Poliésteres

O ácido vanílico e o ácido sirínico foram polimerizados por policondensação. Os monómeros e os polímeros foram caracterizados por várias técnicas como espectroscopia

de infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear em solução e no estado sólido, termogravimetria, calorimetria diferencial de varrimento, espectroscopia de ultravioleta/visível no estado sólido e difração de raios-X.

## 6.1. Caracterização dos monómeros

### 6.1.1. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de FTIR do ácido vanílico e ácido sirínico são praticamente iguais (Figura 60). A atribuição das bandas de absorção mais características está apresentada na Tabela 41. No ácido vanílico aparece uma banda de absorção a  $1201\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao grupo metoxilo; enquanto, no ácido sirínico aparecem duas bandas de absorção a  $1196$  e  $1175\text{ cm}^{-1}$  correspondentes aos dois grupos metoxilos.

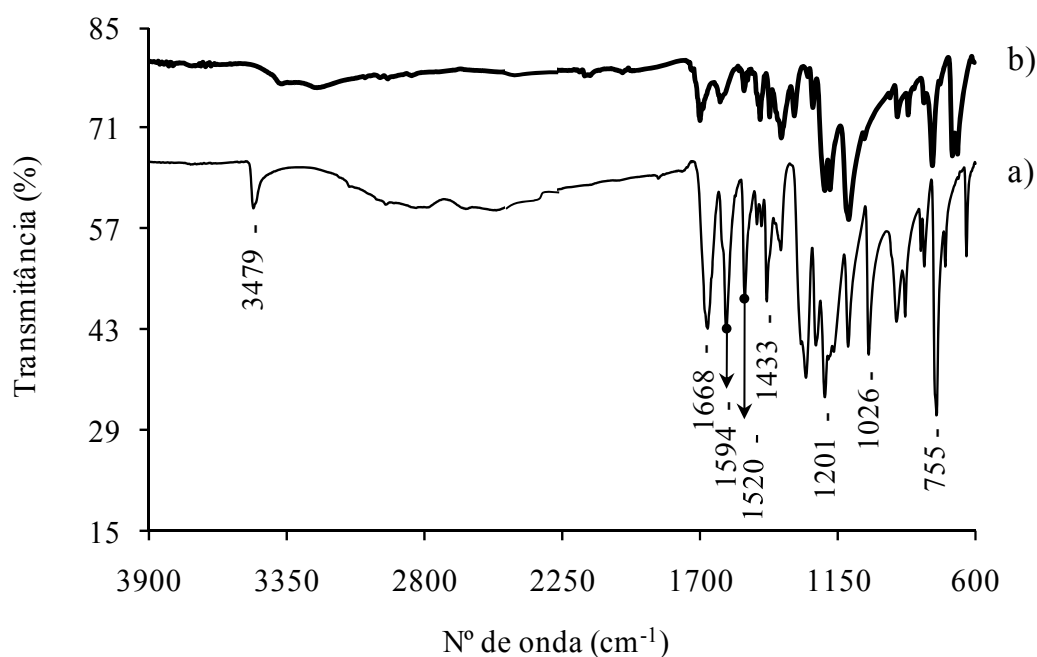


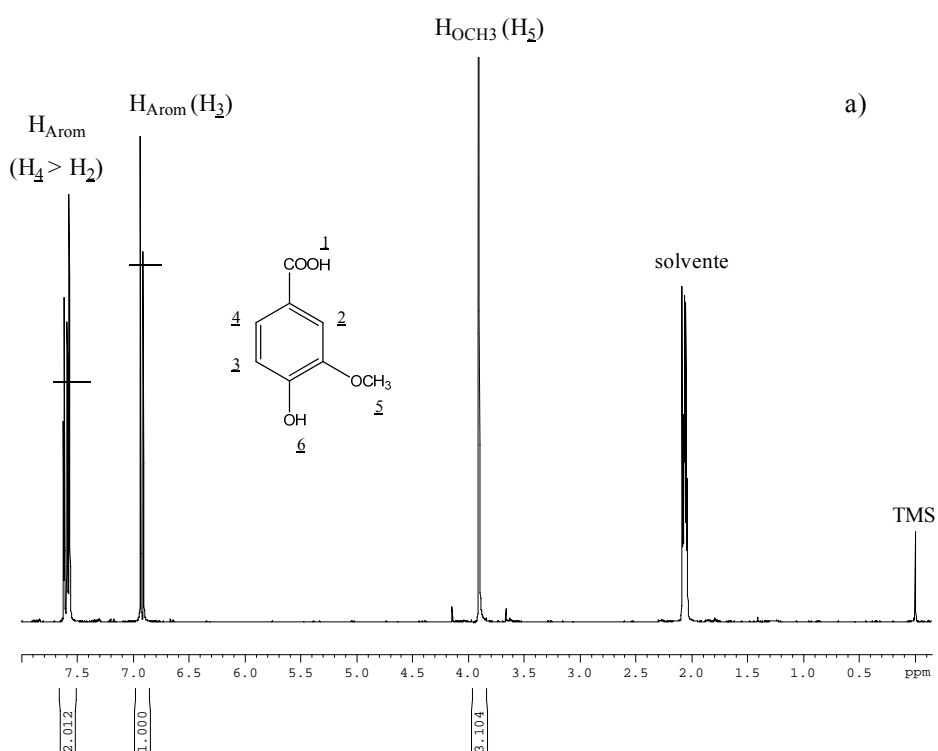
Figura 60 - Espectro de FTIR do: (a) ácido vanílico e (b) ácido sirínico.

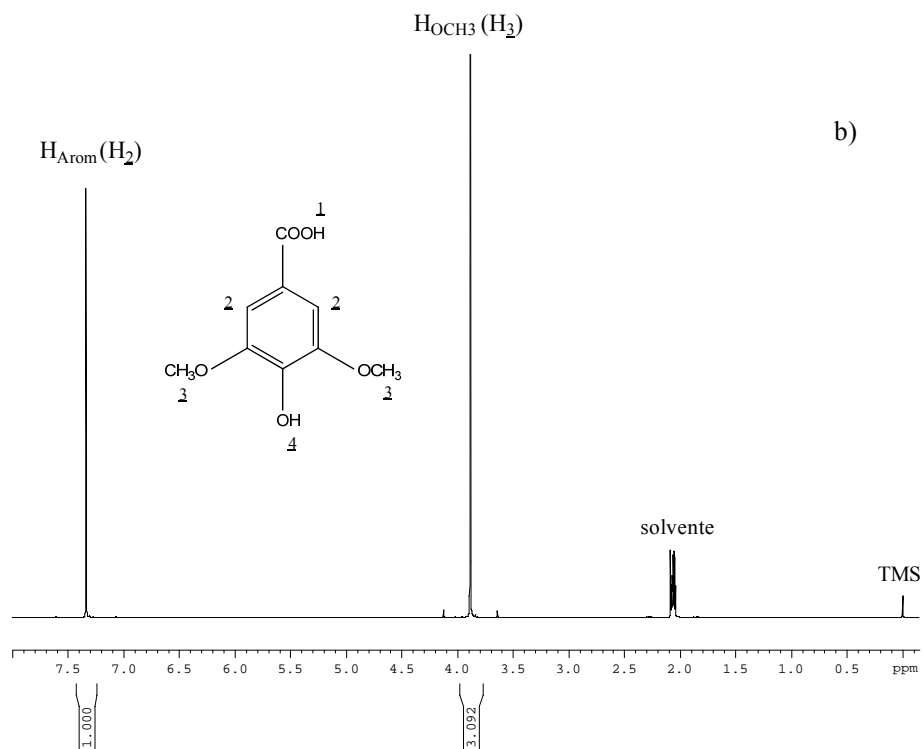
**Tabela 41 - Bandas de absorção mais características do espectro de FTIR do ácido vanílico e ácido sirínico [217, 229-231, 233, 271].**

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda
3480-3224	alongamento O-H (fenol)
1694-1668	alongamento C=O (ácido carboxílico)
1614-1594	alongamento C=C (anel aromático, típica)
1520-1504	alongamento C=C (anel aromático, típica)
1471-1416	alongamento C=C e C-H (anel aromático) + flexão C-H (alcano)
1376-1370	flexão C-H (alcano)
1318-1026	alongamento C-O (ácido carboxílico e éter)
936-636	deformação fora do plano C-H (anel aromático)

### 6.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A Figura 61 mostra os espectros de RMN <sup>1</sup>H do ácido vanílico e ácido sirínico, a atribuição dos sinais está apresentada na Tabela 42. O número de prótons existentes na estrutura dos dois monômeros coincide com a integração dos sinais.





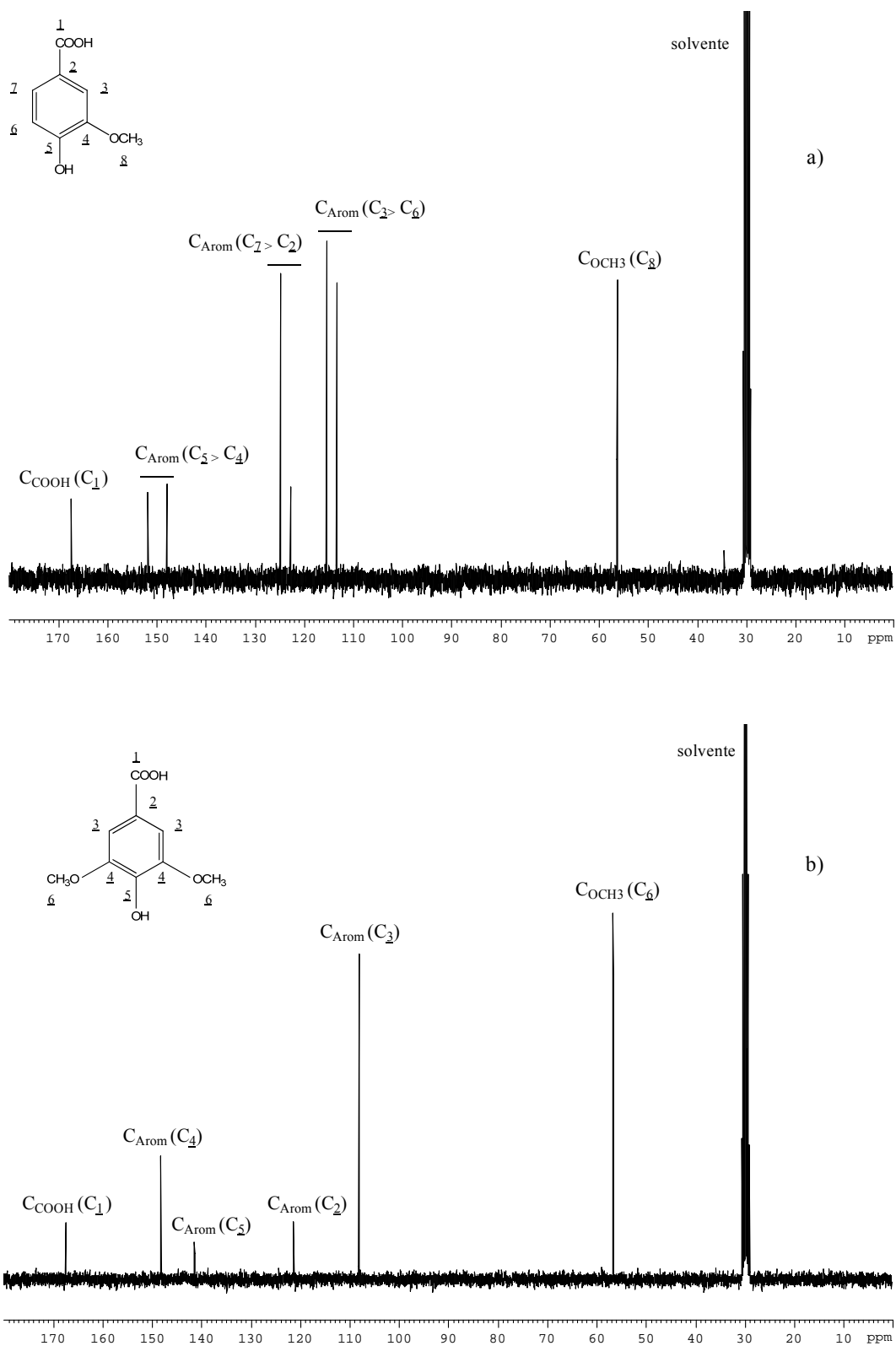
**Figura 61 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em acetona deuterada do: (a) ácido vanílico e (b) ácido sirínico.**

**Tabela 42 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ácido vanílico e ácido sirínico [272, 273].**

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
7,62-6,91	H aromático
3,91-3,89	H metoxilo

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do ácido vanílico e ácido sirínico, assim como, a atribuição dos sinais estão apresentados na Figura 62 e Tabela 43, respectivamente.

## Resultados e Discussão

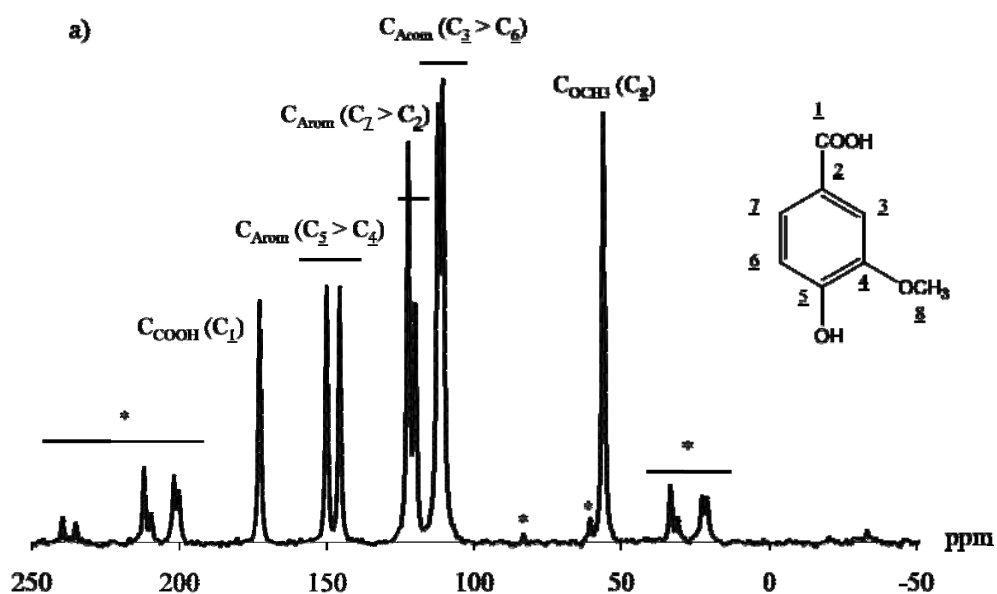


**Figura 62 - Espectro de RMN de  $^{13}C$  em acetona deuterada do: (a) ácido vanílico e (b) ácido siríngico.**

**Tabela 43 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do ácido vanílico e ácido sirínico [272, 273].**

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
168-166	C ácido carboxílico
152-108	C aromático
57-56	C metoxilo

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do ácido vanílico e ácido sirínico foram registados (Figura 63), devido à baixa solubilidade dos poliésteres aromáticos na maior parte dos solventes orgânicos [161]. A Tabela 44 mostra a atribuição dos sinais dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido.



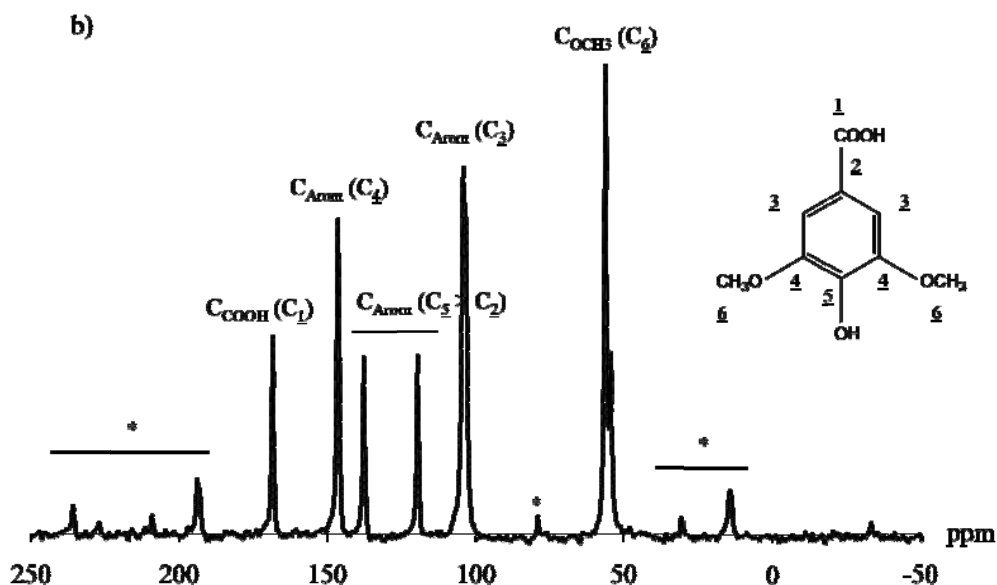


Figura 63 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do: (a) ácido vanílico e (b) ácido sirínico (\* bandas laterais).

Tabela 44 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do ácido vanílico e ácido sirínico [272, 273].

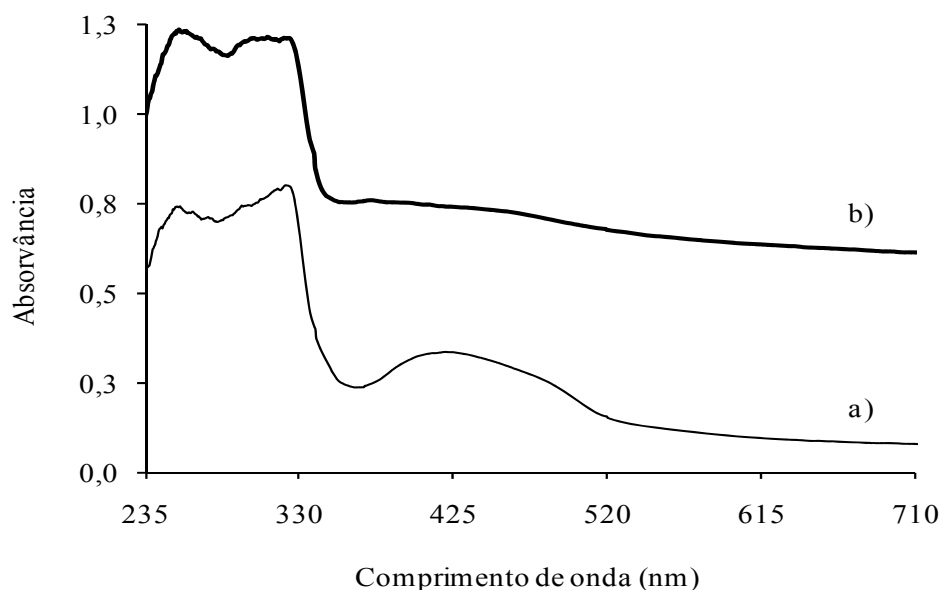
Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
173	C ácido carboxílico
150-111	C aromático
56	C metoxilo

### 6.1.3. Espectroscopia ultravioleta/visível no estado sólido

Os espectros de UV/Vis no estado sólido do ácido vanílico e ácido sirínico são ligeiramente diferentes apresentando duas bandas de absorção principais a 257 nm e 311-322 nm (Figura 64). O ácido vanílico mostra ainda a presença de uma terceira banda de absorção a 421 nm atribuída à presença de impurezas que conferem a cor amarela ao monômero [222]. Por sua vez, o ácido sirínico apresenta um ombro na mesma região que corresponde também à presença de impurezas. O espectro de UV/Vis do benzeno mostra



três bandas de absorção a 184 e 202 nm (bandas de absorção primárias) e a 255 nm (banda de absorção secundária) [222]. A banda de absorção a 184 nm é muito intensa, seguida da banda de absorção a 202 nm e, por fim, da banda de absorção a 255 nm. A banda de absorção a 184 nm, geralmente, não é observada em condições experimentais normais devido a pertencer à região do ultravioleta abaixo do alcance da maior parte dos equipamentos comerciais.



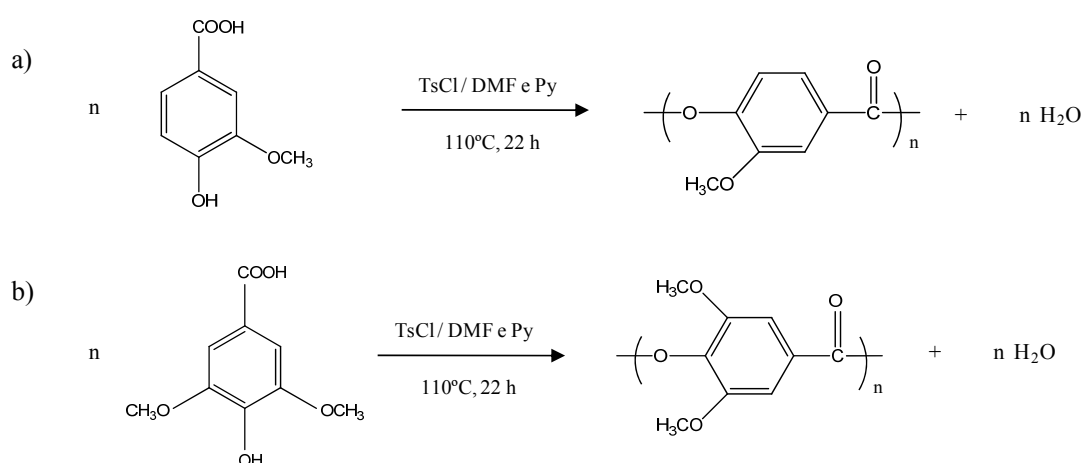
**Figura 64 - Espectro de UV/Vis no estado sólido do: (a) ácido vanílico e (b) ácido siríngico.**

O espectro de UV/Vis do ácido benzóico mostra duas bandas de absorção a 230 e 273 nm [222]. O grupo COOH, receptor de electrões, desvia as duas bandas de absorção (banda de absorção primária e secundária) para comprimentos de onda maiores [281]. O espectro de UV/Vis do ácido *p*-hidroxibenzóico apresenta apenas uma banda de absorção a 254-256 nm [282, 283]. O anel aromático possui dois substituintes, grupo COOH (receptor de electrões) e grupo OH (dador de electrões), localizados na posição *para* provocando um desvio acentuado da banda de absorção principal (banda de absorção primária) para comprimentos de onda maiores [281]. A banda de absorção secundária é sobreposta pela banda de absorção primária, sendo observada apenas uma única banda de absorção. Os espectros de UV/Vis no estado sólido do ácido vanílico e do ácido siríngico (Figura 64) sugerem que a presença do grupo metoxilo (dador de electrões) provoca um efeito

batocrómico em relação às bandas de absorção primária e secundária, as quais estão deslocadas para comprimentos de onda maiores (zona do vermelho) [281]. Este resultado é confirmado por vários autores que registaram o espectro de UV/Vis do ácido vanílico e ácido sirínico, tendo observado duas bandas de absorção a 259-265 e 290-295 nm [282, 284, 285] e a 225 e 260-270 nm [173, 285], respectivamente. Os espectros de UV/Vis no estado sólido dos dois monómeros (Figura 64) sugerem ainda que o grupo metoxilo actua como auxocrómo, uma vez que possui a capacidade de desviar o comprimento de onda das bandas de absorção do cromóforo (anel aromático) [281].

## 6.2. Reacção de polimerização

O poli(ácido vanílico) e o poli(ácido sirínico) foram sintetizados por policondensação com cloreto de *p*-toluenosulfonilo (TsCl) em *N,N'*-dimetilformamida (DMF) e piridina (Py) (Figura 65). Na polimerização do ácido sirínico foi necessário uma maior quantidade de TsCl (duas vezes mais) para a reacção ocorrer devido a factores estéricos. A presença do segundo grupo metoxilo na posição 5 do anel aromático provoca um maior impedimento estérico [126]. A policondensação do ácido vanílico e ácido sirínico resultou na produção de dois polímeros sólidos com cores ligeiramente diferentes, branca e creme, respectivamente.



**Figura 65 - Policondensação do: (a) ácido vanílico e (b) ácido sirínico com TsCl em DMF e Py.**

### 6.2.1. Solubilidade

O poli(ácido vanílico) e o poli(ácido siríngico) são insolúveis na maior parte dos solventes orgânicos, tais como etanol, metanol e acetona. No entanto, estes polímeros são parcialmente solúveis em ácido trifluoracético, clorofórmio, N,N'-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, 1,1,1,3,3,3-hexaflúor-2-propanol (HFP), 1,1,2,2-tetracloretoetano e tetrahidrofurano. Gilkey e Caldwell [168] e Kitayama et al [286] verificaram que o homopolímero do ácido *p*-hidroxibenzoico é insolúvel em ácido sulfúrico, ácido trifluoracético, clorofórmio, cresol, N,N'-dimetilformamida, 1,1,2,2-tetracloretoetano e tetrahidrofurano. Nagata [174] também observou que os homopolímeros do ácido vanílico e ácido siríngico são insolúveis em clorofórmio, N,N'-dimetilformamida, dimetilsulfóxido e piridina.

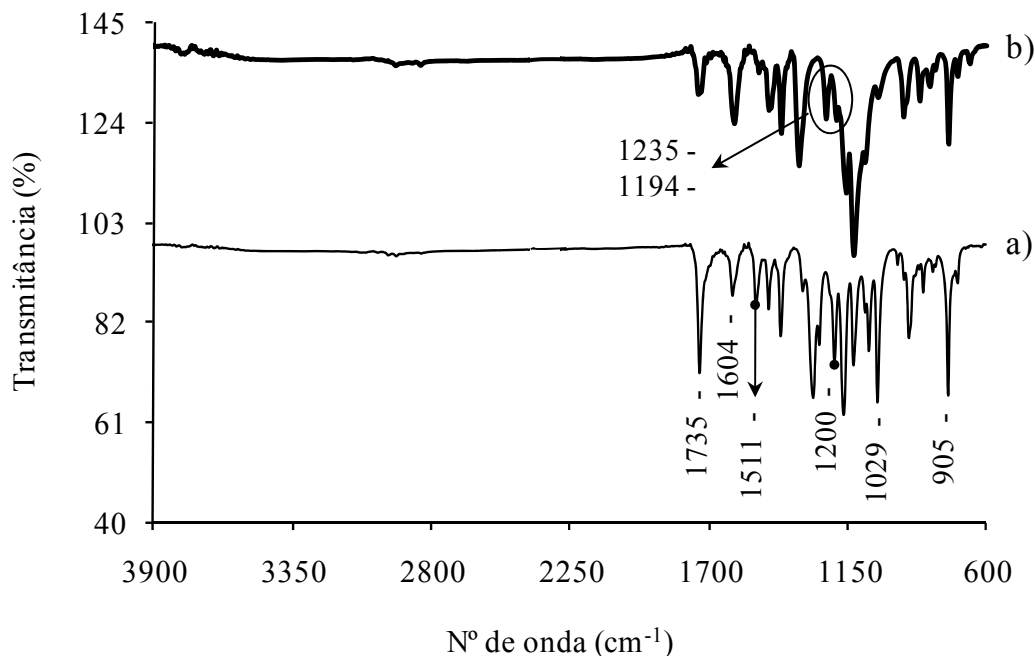
O peso molecular do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico) não foi determinado por GPC, devido a não ter sido encontrado um bom solvente para os dois polímeros. Nenhum dos solventes testados dissolveram totalmente o poli(ácido vanílico), assim como, o poli(ácido siríngico). A limitação da solubilidade e a impossibilidade de calcular o peso molecular por GPC do poli(*p*-oxibenzoato) já tinha sido descrita por vários autores [287-290]. A unidade monomérica deste polímero é similar à do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico), uma vez que o poli(*p*-oxibenzoato) é sintetizado a partir do ácido *p*-hidroxibenzoico.

## 6.3. Caracterização dos polímeros

### 6.3.1. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de FTIR (Figura 66) confirmam a formação do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico) através do aparecimento da banda de absorção da ligação C=O do éster ( $1741-1726\text{ cm}^{-1}$ ), e desaparecimento das bandas de absorção da ligação O-H do fenol ( $3480-3224\text{ cm}^{-1}$ ) e ligação C=O do ácido carboxílico ( $1694-1668\text{ cm}^{-1}$ ) dos monómeros (Figura 60). No poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico), as bandas de absorção do grupo metoxilo aparecem a  $1200\text{ cm}^{-1}$  (um grupo metoxilo) e a  $1235$  e  $1194\text{ cm}^{-1}$  (dois

grupos metoxilos), respectivamente. A Tabela 45 mostra a atribuição das bandas de absorção mais características dos espectros de FTIR dos polímeros.



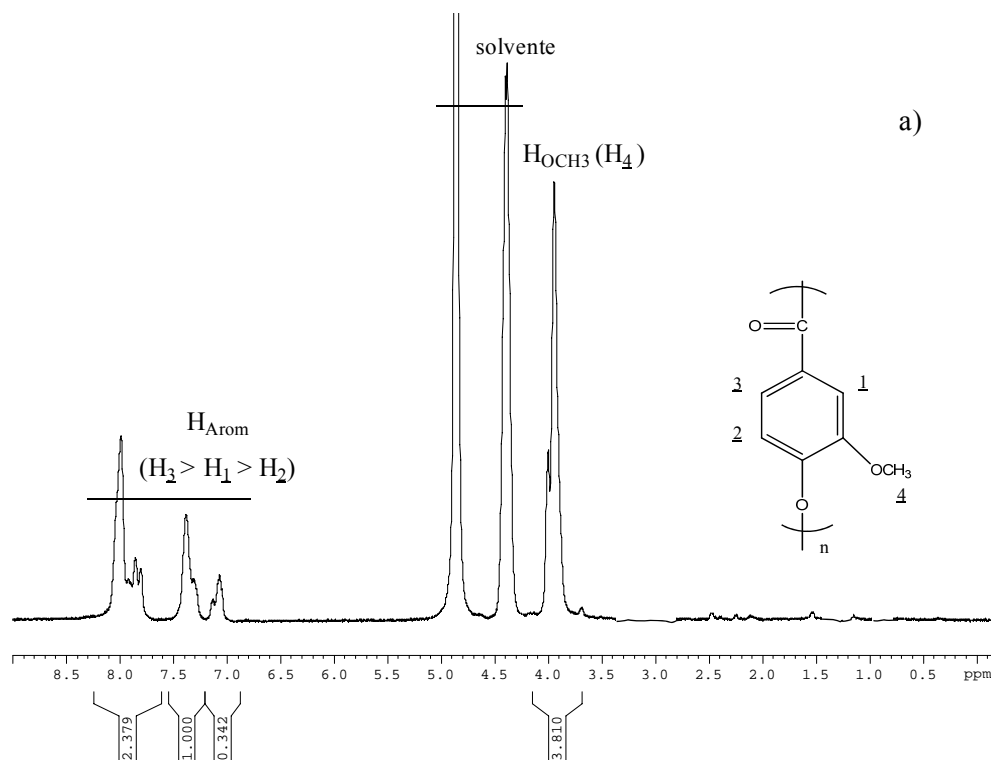
**Figura 66 - Espectro de FTIR do: (a) poli(ácido vanílico) e (b) poli(ácido siríntrico) sintetizados por policondensação com TsCl em DMF e Py.**

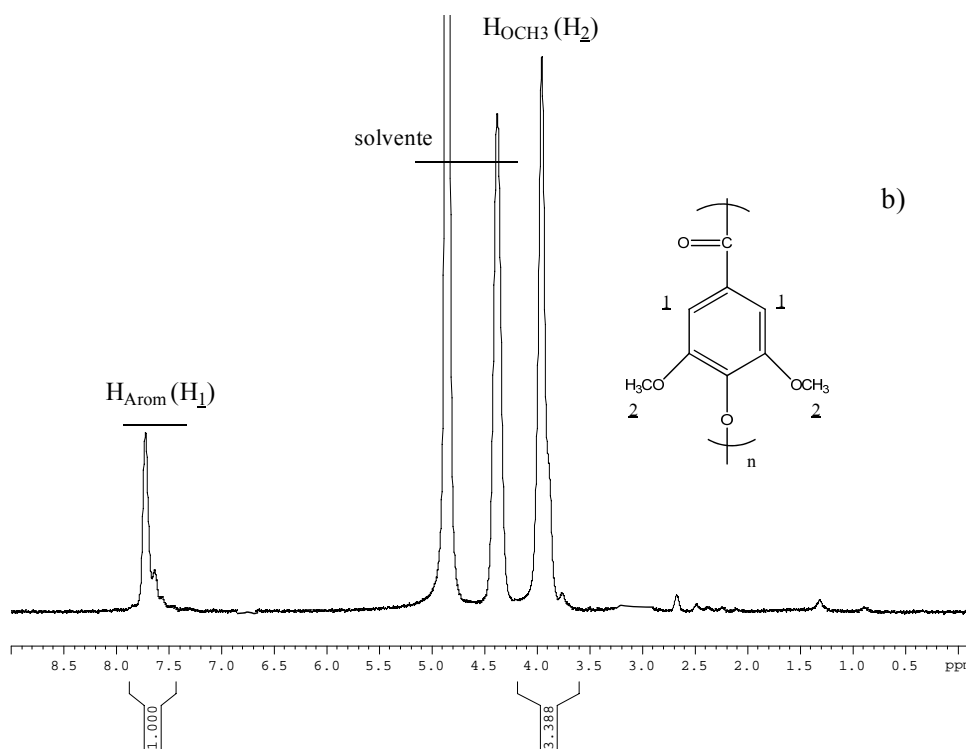
**Tabela 45 - Bandas de absorção mais características do espectro de FTIR do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríntrico) sintetizados por policondensação com TsCl em DMF e Py [217, 229, 232, 271, 280].**

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda
1741-1726	alongamento C=O (éster)
1604-1599	alongamento C=C (anel aromático, típica)
1511-1502	alongamento C=C (anel aromático, típica)
1461-1413	alongamento C=C e C-H (anel aromático) + flexão C-H (alcano)
1343-1326	flexão C-H (alcano)
1284-1029	alongamento C-O (éter e éster)
950-666	deformação fora do plano C-H (anel aromático)

### 6.3.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A Figura 67 mostra os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da fração solúvel do poli(ácido vanílico) e poli(ácido sirínico) corroborando a formação dos mesmos. A integração dos sinais coincide com o número de prótons existentes na estrutura das unidades de repetição dos dois polímeros. A atribuição dos sinais dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  está apresentada na Tabela 46.





**Figura 67 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em HFP deuterado do: (a) poli(ácido vanílico) e (b) poli(ácido siríngico) sintetizados por policondensação com TsCl em DMF e Py.**

**Tabela 46 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico) sintetizados por policondensação com TsCl em DMF e Py [272, 273].**

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
7,99-6,78	H aromático
4,00-3,95	H metoxilo

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  em solução do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico) não são conclusivos, uma vez que não é possível distinguir os sinais dos polímeros dos sinais do solvente deuterado (HFP). Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido dos polímeros (Figura 68) são similares ao dos monômeros (Figura 63). No entanto, existem algumas diferenças no desvio químico de cada sinal que confirmam a formação do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico) (Tabela 44 e Tabela 47).

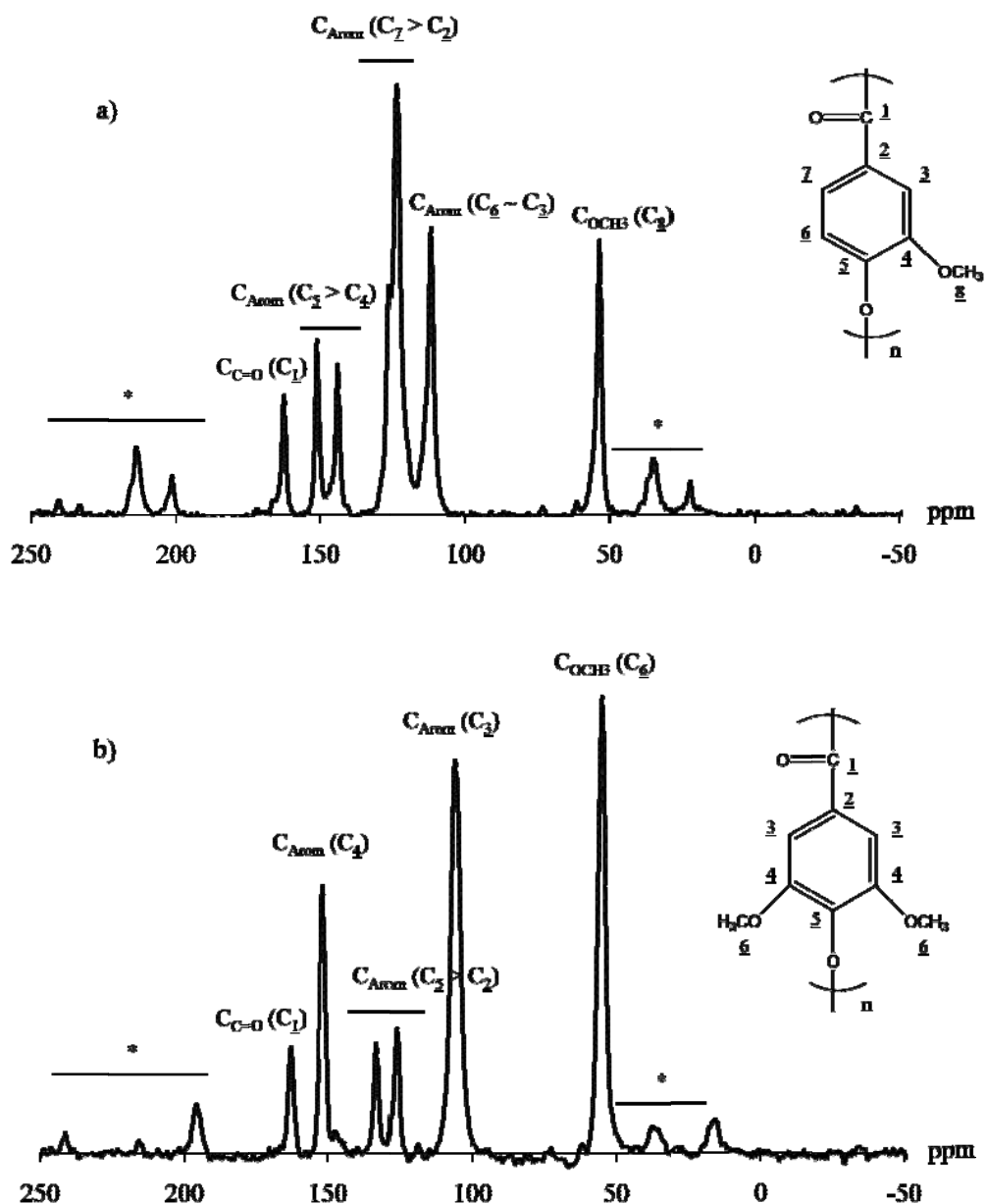


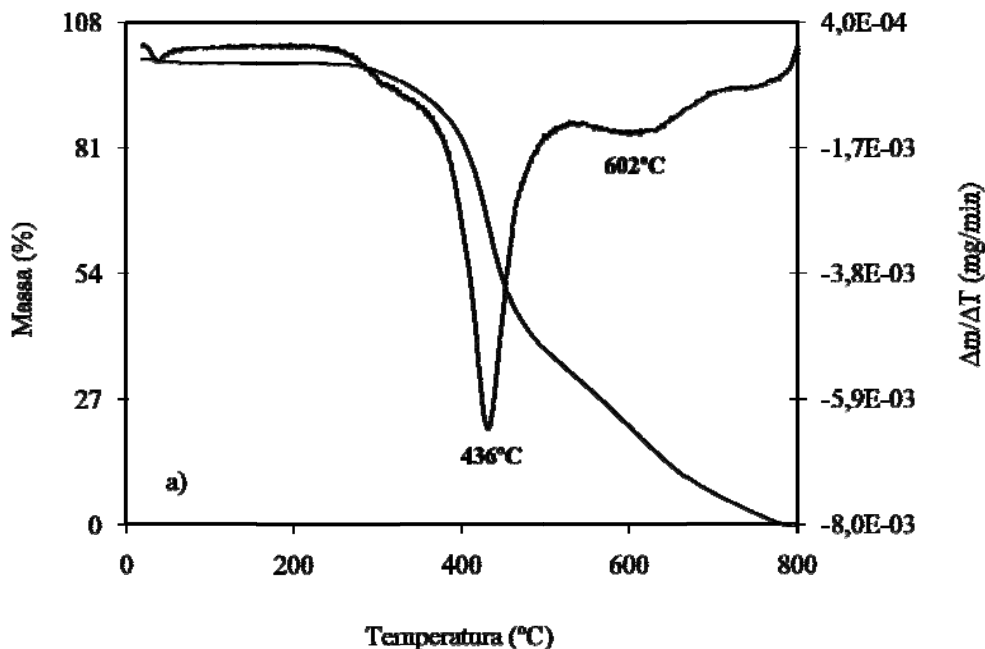
Figura 68 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do: (a) poli(ácido vanílico) e (b) poli(ácido siríngico) sintetizados por policondensação com TsCl em DMF e Py (\* bandas laterais).

Tabela 47 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do poli(ácido vanílico) e poli(ácido sirínico) sintetizados por policondensação com TsCl em DMF e Py [272, 273].

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
163-162	C éster
152-112	C aromático
55-53	C metoxilo

### 6.3.3. Termogavimetria

A estabilidade térmica do poli(ácido vanílico) e poli(ácido sirínico) foi analisada por TGA em atmosfera inerte (Figura 69). A degradação térmica dos polímeros ocorre em várias zonas de temperatura e não apresenta nenhum teor de resíduos a 800°C sugerindo que a sua degradação é completa (Tabela 48).





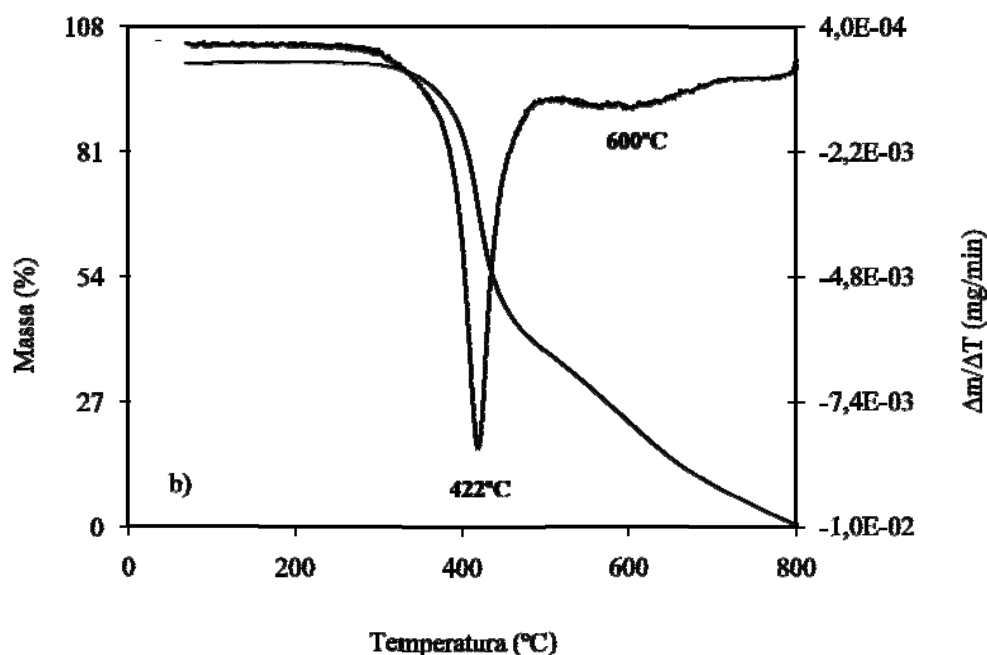


Figura 69 - Curva de TGA em atmosfera inerte do: (a) poli(ácido vanílico) e (b) poli(ácido siríngico) sintetizados por policondensação com TsCl em DMF e Py.

O poli(ácido vanílico) apresenta uma temperatura de degradação ligeiramente superior ao poli(ácido siríngico) indicando que a estabilidade térmica diminui com a substituição do grupo metoxilo no anel aromático. Este resultado é corroborado por Nagata [174] que preparou vários copoliésteres do ácido 3-(4-hidroxifenilpropiónico) com o ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido vanílico ou ácido siríngico por policondensação em piridina na presença de clorofosfato de difenilo e brometo de lítio.

Tabela 48 - Temperatura de degradação inicial ( $T_{di}$ ), temperatura de degradação ( $T_d$ ) e teor de resíduos a 800°C ( $R_{800}$ ) do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico) sintetizados por policondensação com TsCl em DMF e Py.

Policondensação em N <sub>2</sub>	$T_{di}$ (°C)	$T_d$ (°C)	$R_{800}$ (% em massa)
poli(ácido vanílico)	292	436	0,0
		602	
poli(ácido siríngico)	335	422	0,7
		600	

#### 6.3.4. Calorimetria diferencial de varrimento

As curvas de DSC do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico) realizadas em atmosfera inerte não mostram nenhuma transição térmica (Figura 70).

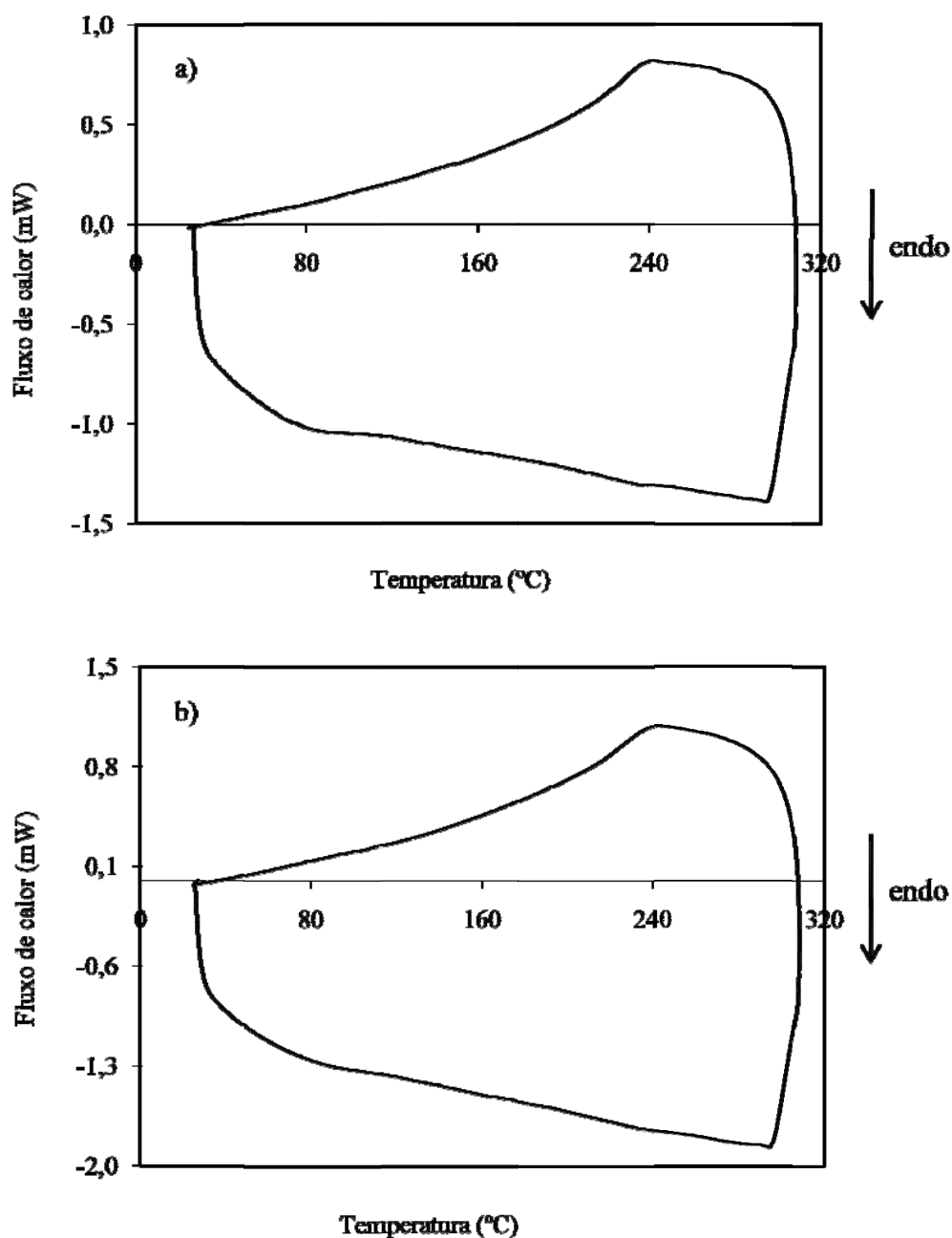


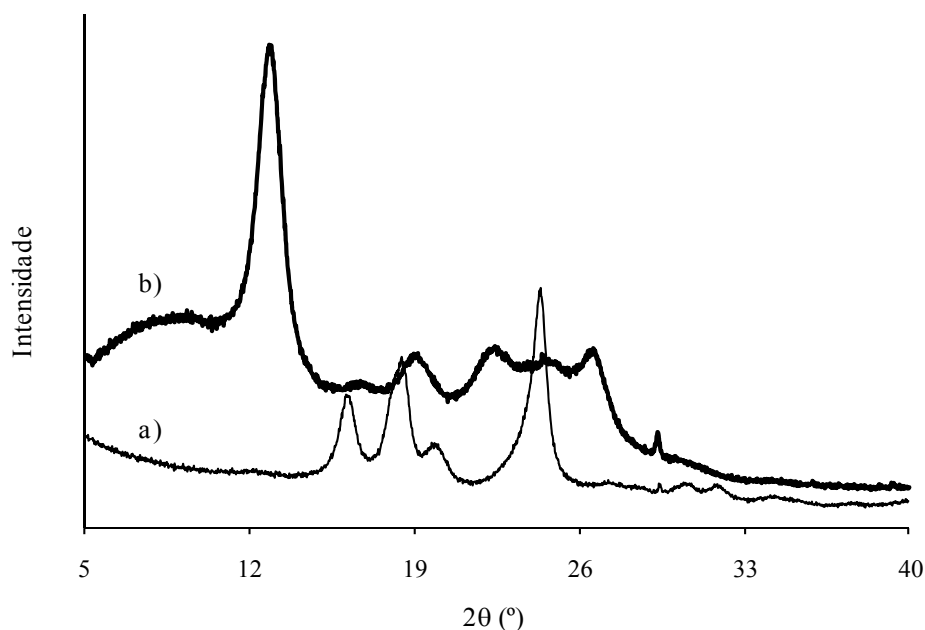
Figura 70 - Curva de DSC em atmosfera inerte do: (a) poli(ácido vanílico) e (b) poli(ácido siríngico) sintetizados por policondensação com TsCl em DMF e Py.

As forças de coesão entre as cadeias poliméricas do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico) são tão elevadas que induzem a sua decomposição térmica antes de atingirem a temperatura de fusão. Este resultado é confirmado por Yerlikaya et al [290] que estudaram o poli(*p*-oxibenzoato) preparado por policondensação por fusão a temperaturas elevadas a partir do ácido *p*-hidroxibenzóico. Outros autores descreveram também a decomposição do poli(*p*-oxibenzoato) antes de atingir a sua temperatura de fusão [291-297]. Higashi et al [172] sintetizaram por policondensação os homopolímeros do ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido vanílico e ácido siríngico em piridina com cloreto de lítio na presença de hexaclorociclotrifosfazeno e observaram que estes polímeros não fundem a temperaturas inferiores a 400°C. Os poliésteres aromáticos apresentam valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão muito elevados [161, 298, 299], devido à presença de grupos rígidos na cadeia polimérica (grupo fenilo) que dificultam a mobilidade das cadeias poliméricas [121, 300]. A presença de grupos polares (C=O) também aumenta muito a temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão, uma vez que as forças intermoleculares aumentam e, consequentemente, as forças de coesão [121, 300]. A cristalinidade dos poliésteres aromáticos também é elevada [124], devido à presença de anéis aromáticos que facilita o empacotamento das cadeias poliméricas, assim como, à presença de grupos polares que mantém as cadeias poliméricas mais fortemente ligadas entre si formando estruturas ordenadas e regulares [121, 301].

### **6.3.5. Difracção de raios-X**

A cristalinidade do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríngico) foi determinada por difracção de raios-X (Figura 71). O difractograma do poli(ácido vanílico) mostra a presença de vários picos de difracção principais, sendo o pico a  $2\theta = 24,45^\circ$  o de maior intensidade. Por sua vez, o difractograma do poli(ácido siríngico) apresenta vários picos de difracção largos e apenas um pico de difracção intenso a  $2\theta = 12,94^\circ$ . O poli(ácido vanílico) possui um maior grau de cristalinidade (~ 70%) do que o poli(ácido siríngico) (~ 50%). Este resultado confirma a elevada cristalinidade da estrutura dos polímeros e o facto de não terem sido observadas nenhuma transições térmicas por DSC (Figura 70). A cristalinidade diminui com o aumento dos substituintes (grupo metoxilo) no anel

aromático. Este resultado é corroborado por Nagata [174] que preparou por policondensação vários copoliésteres do ácido 3-(4-hidroxifenilpropiónico) com o ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido vanílico ou ácido sirínico em piridina na presença de clorofosfato de difenilo e brometo de lítio. A elevada cristalinidade da estrutura do poli(*p*-oxibenzoato) foi descrita por vários autores [287-290].

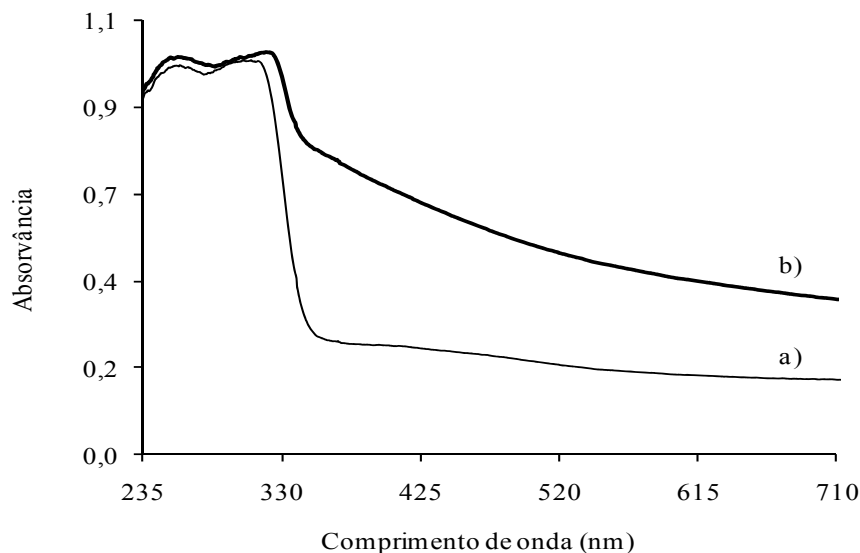


**Figura 71 - Difractograma de raios-X do: (a) poli(ácido vanílico) e (b) poli(ácido sirínico) sintetizados por policondensação com TsCl em DMF e Py.**

### **6.3.6. Espectroscopia ultravioleta/visível no estado sólido**

O poli(ácido vanílico) e o poli(ácido sirínico) apresentam espectros de UV/Vis no estado sólido similares aos dos monómeros com duas bandas de absorção principais a 257 nm e 300-311 nm (Figura 72). Este resultado não é surpreendente uma vez que as transições electrónicas dos monómeros são idênticas às dos polímeros. A diferença mais significativa é o valor da absorvância na região entre 360 e 710 nm (zona do visível) que pode ser explicada pela presença de uma maior quantidade de solvente residual (Py) no poli(ácido sirínico). A presença de Py na síntese de poliésteres aumenta a intensidade da cor dos polímeros que varia entre branca e castanha [164]. O poli(ácido sirínico) possui uma cor mais intensa (creme) do que o poli(ácido vanílico) (branca) apresentando um valor

de absorvância superior, uma vez que as cores mais escuras absorvem mais na zona do visível do que as cores mais claras.



**Figura 72 - Espectro de UV/Vis no estado sólido do: (a) poli(ácido vanílico) e (b) poli(ácido siríntrico) sintetizados por policondensação com TsCl em DMF e Py.**

## **7. Poli(éteres vinílicos)**

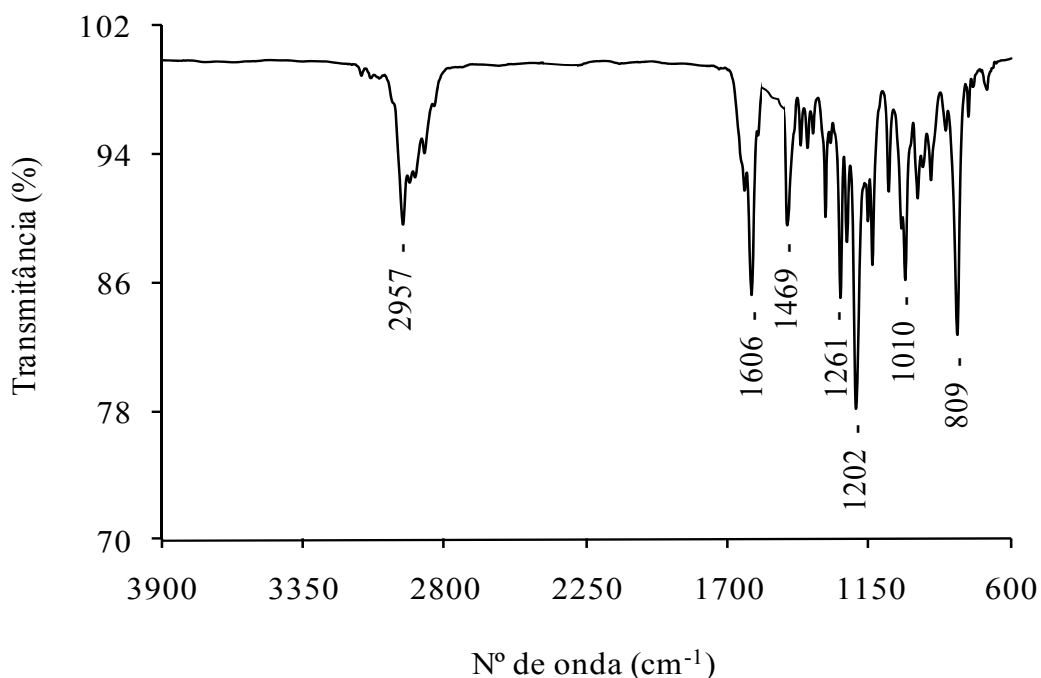
O éter isobutil vinílico foi polimerizado por poliadição via catiónica. O monómero e o polímero foram caracterizados por diversas técnicas, tais como espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, cromatografia de permeação em gel, termogavimetria e calorimetria diferencial de varrimento.

### **7.1. Caracterização do monómero**

#### **7.1.1. Espectroscopia de infravermelho**

O espectro de FTIR do éter isobutil vinílico mostra a  $1633\text{-}1606\text{ cm}^{-1}$  e a  $1320\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$  as bandas de absorção correspondentes à ligação C=C do grupo vinílico e

à ligação C-O do éter, respectivamente (Figura 73). A Tabela 49 mostra a atribuição das bandas de absorção mais características do espectro de FTIR do éter isobutil vinílico.



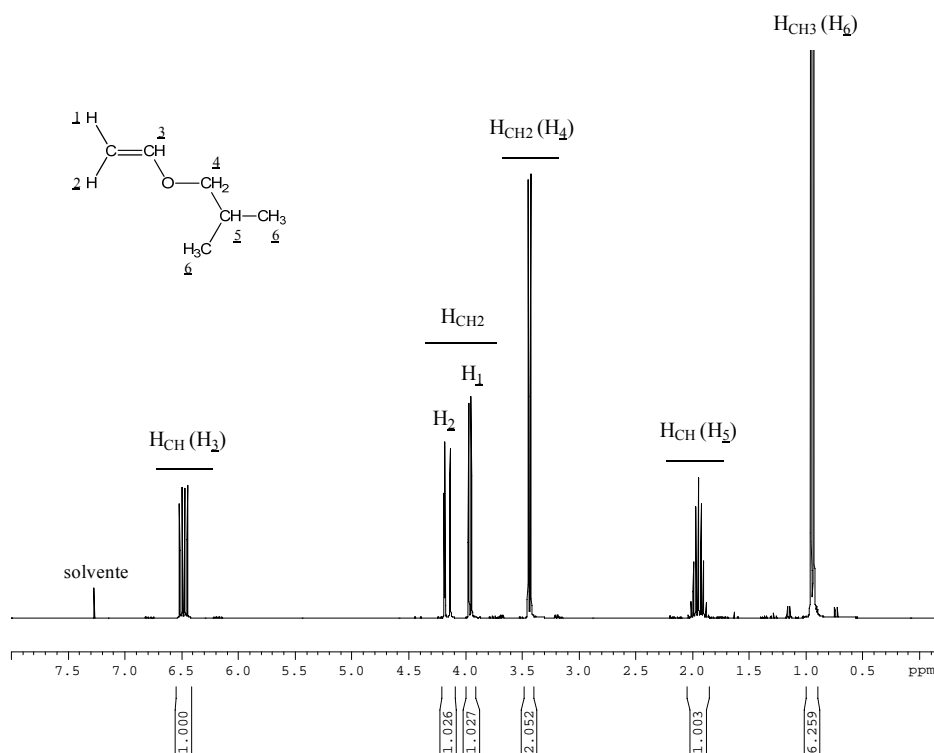
**Figura 73 - Espectro de FTIR do éter isobutil vinílico.**

**Tabela 49 - Bandas de absorção mais características do espectro de FTIR do éter isobutil vinílico [229, 233, 271].**

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda
3118-3044	alongamento C=C (vinílico)
2957-2874	alongamento C-H (alcano)
1633-1606	alongamento C =C (vinílico)
1469-1368	flexão C-H (alcano)
1320-1010	alongamento C-O (éter)
962-694	flexão C-H (vinílico)

### 7.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A Figura 74 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do éter isobutil vinílico, a atribuição dos sinais está apresentada na Tabela 50. A integração dos sinais coincide com o número de prótons existentes na estrutura do monômero.

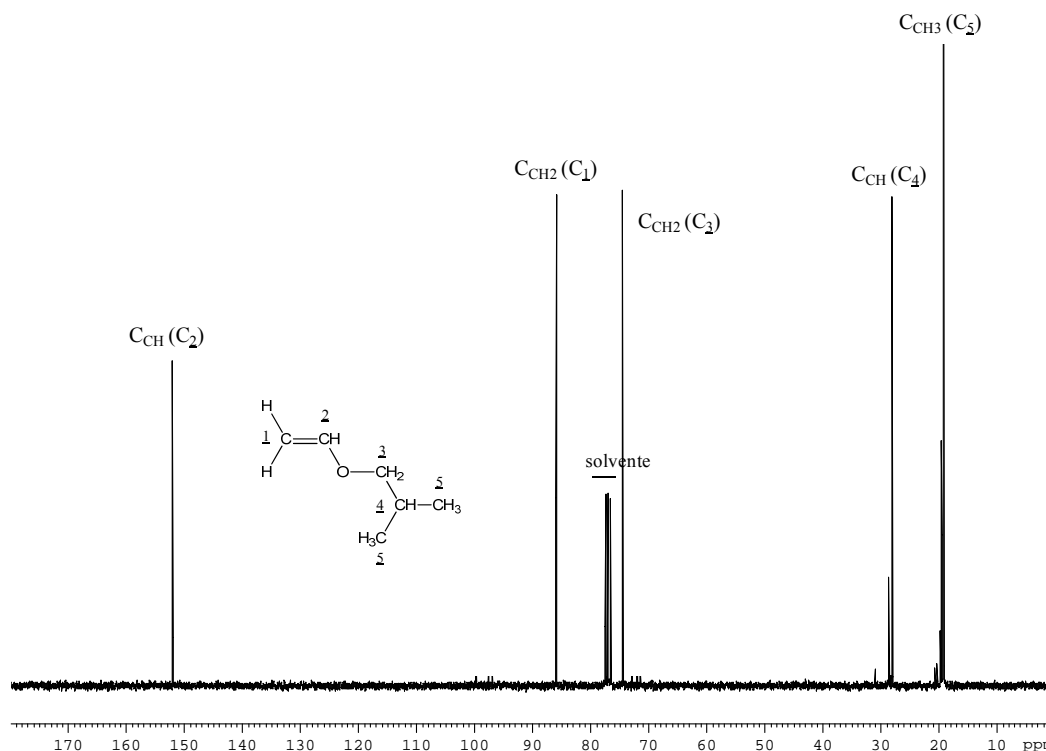


**Figura 74 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em clorofórmio deuterado do éter isobutil vinílico.**

**Tabela 50 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do éter isobutil vinílico [272, 273].**

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
6,52-3,94	H vinílico
3,45-3,43	H éter
2,00-0,94	H alceno

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do éter isobutil vinílico e a atribuição dos sinais estão apresentados na Figura 75 e Tabela 51, respectivamente.



**Figura 75 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em clorofórmio deuterado do éter isobutil vinílico.**

**Tabela 51 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do éter isobutil vinílico [272, 273].**

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
152-86	C vinílico
74	C éter
29-19	C alceno

## **7.2. Reacção de polimerização**

A polimerização catiónica do éter isobutil vinílico com tetracloreto de estanho ( $\text{SnCl}_4$ ) em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) resultou na produção de um polímero muito viscoso de cor laranja (Figura 76).



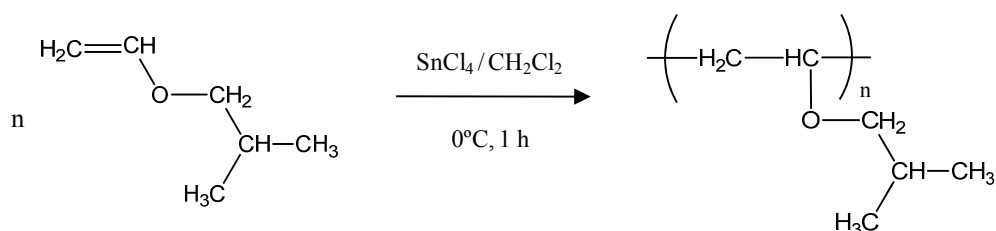


Figura 76 - Polimerização catiónica do éter isobutil vinílico com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 7.3. Caracterização do polímero

### 7.3.1. Espectroscopia de infravermelho

A formação do poli(éter isobutil vinílico) foi confirmada por FTIR (Figura 77) através do desaparecimento das bandas de absorção a  $3118\text{--}3044\text{ cm}^{-1}$  e  $1633\text{--}1606\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao grupo vinílico do monômero. As bandas de absorção mais características do espectro de FTIR do poli(éter isobutil vinílico) estão apresentadas na Tabela 52.

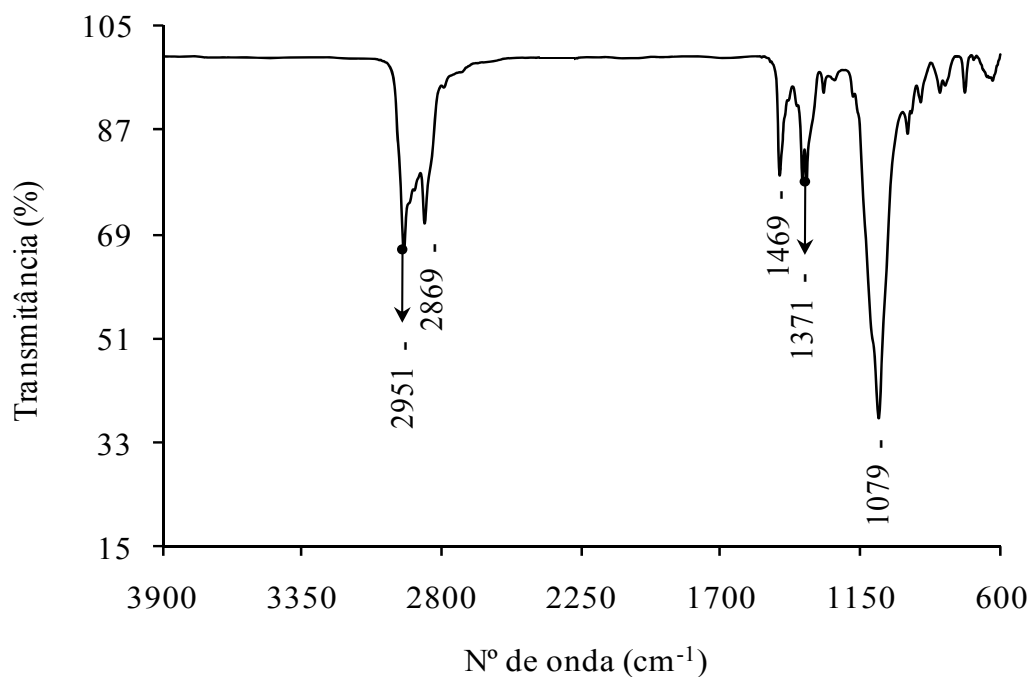


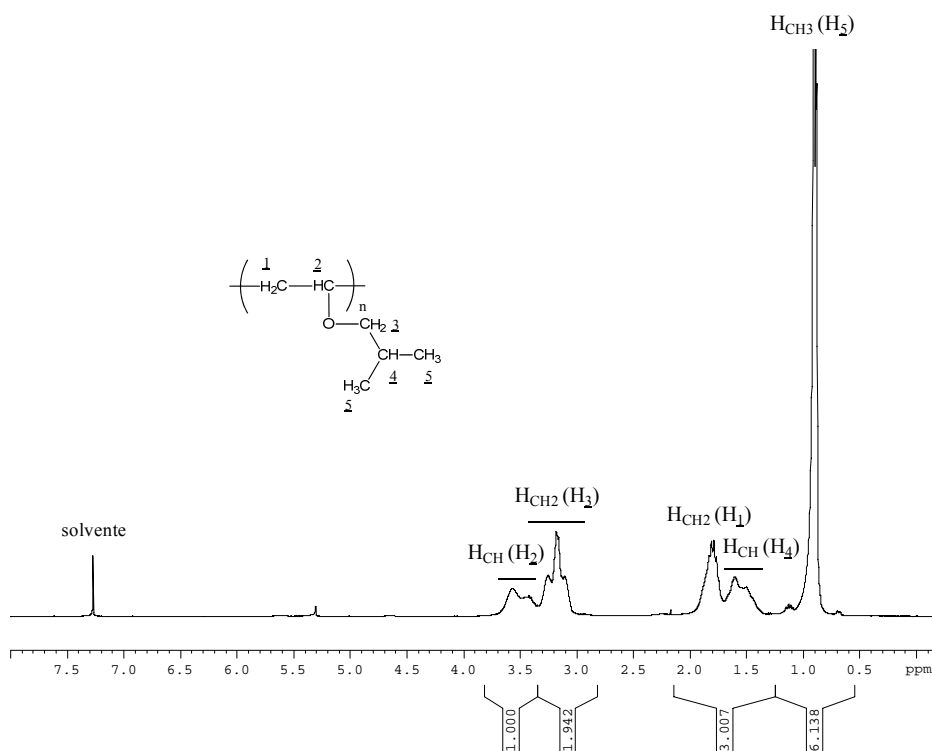
Figura 77 - Espectro de FTIR do poli(éter isobutil vinílico) sintetizado por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Tabela 52 - Bandas de absorção mais características do espectro de FTIR do poli(éter isobutil vinílico) sintetizado por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [229, 233].**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição da banda
2951-2869	alongamento C-H (alcano)
1469-1364	flexão C-H (alcano)
1296-1079	alongamento C-O (éter)

### 7.3.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A Figura 78 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do poli(éter isobutil vinílico), a atribuição dos sinais está apresentada na Tabela 53. A ausência dos sinais correspondentes ao grupo vinílico (6,52-3,94 ppm) característico do monômero confirma a formação do polímero. A integração dos sinais coincide com o número de prótons existentes na estrutura da unidade de repetição do polímero.

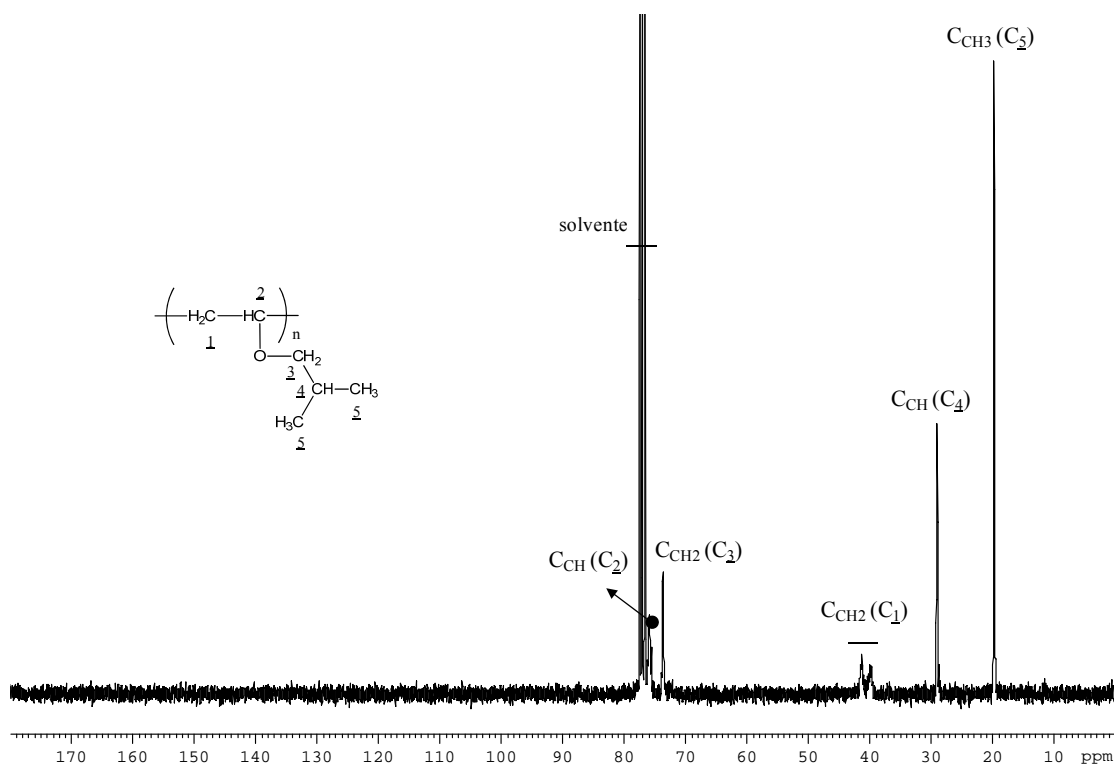


**Figura 78 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em clorofórmio deuterado do poli(éter isobutil vinílico) sintetizado por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**

**Tabela 53 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do poli(éter isobutil vinílico) sintetizado por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [272, 273, 302].**

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
3,56-3,11	H éter
1,84-0,89	H alcano

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do poli(éter isobutil vinílico) também mostram o desaparecimento dos sinais atribuídos ao grupo vinílico (152-86 ppm) do monómero que corrobora, uma vez mais, a formação do polímero (Figura 79). A atribuição dos sinais dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  está apresentada na Tabela 54.



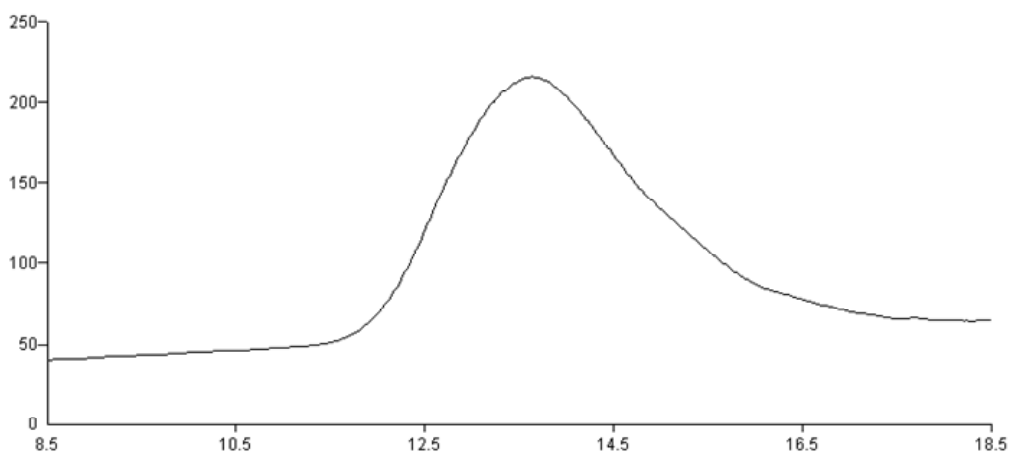
**Figura 79 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em clorofórmio deuterado do poli(éter isobutil vinílico) sintetizado por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**

**Tabela 54** - Sinais característicos do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do poli(éter isobutil vinílico) sintetizado por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [272, 273, 303].

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
76-74	C éter
41-20	C alceno

### 7.3.3. Cromatografia de permeação em gel

O peso molecular do poli(éter isobutil vinílico) foi determinado por GPC (Figura 80 e Tabela 55). Os resultados mostram que o polímero possui uma distribuição de pesos moleculares larga indicando que o poli(éter isobutil vinílico) é constituído por cadeias com comprimentos diferentes. O tipo de polimerização influencia a distribuição de pesos moleculares devido à natureza aleatória do processo de crescimento [275, 304]. A distribuição de pesos moleculares é larga ( $M_w/M_n = 2$  a 5) nos polímeros de adição e mais estreita ( $M_w/M_n = 2$ ) nos polímeros de condensação [276, 277].



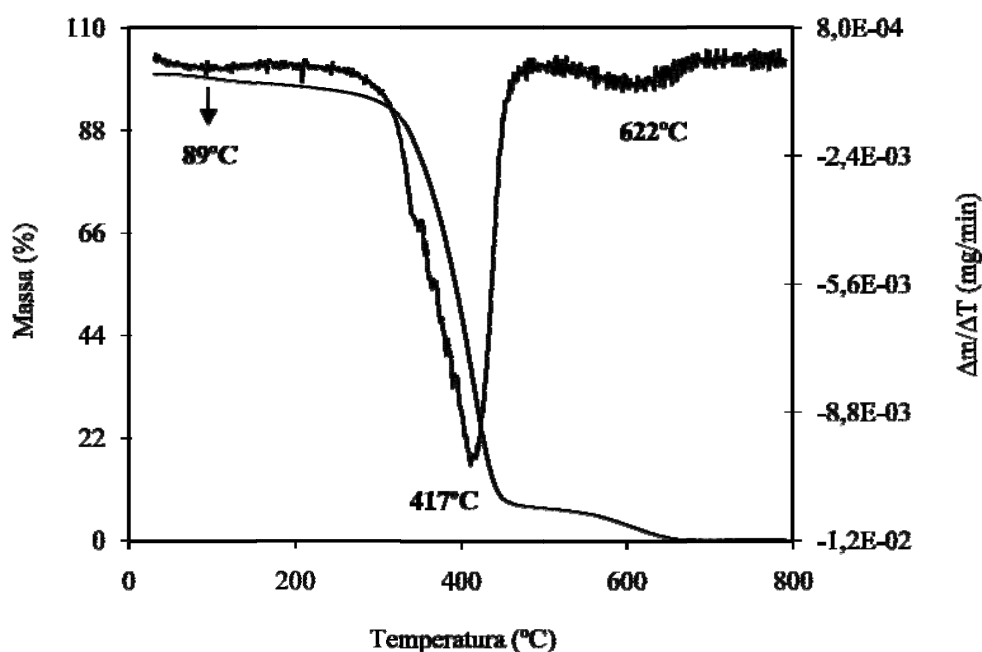
**Figura 80** - Curva de GPC em tetrahydrofurano do poli(éter isobutil vinílico) sintetizado por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Tabela 55 - Peso molecular ( $M_w$ ), grau de polimerização (DP) e polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) do poli(éter vinil isobutílico) sintetizado por polimerização catiônica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  calculados com base em GPC.**

Polimerização catiônica	$M_w$ (Da)	DP	$M_w/M_n$
poli(éter isobutil vinílico)	20400	203	2,5

#### 7.3.4. Termogavimetria

A estabilidade térmica do poli(éter isobutil vinílico) foi analisada por TGA em atmosfera inerte (Figura 81). A degradação térmica do polímero ocorre em várias gamas de temperatura e não apresenta nenhum teor de resíduos a 800°C (Tabela 56) indicando que o poli(éter isobutil vinílico) foi totalmente degradado. A perda de massa inicial (< 90°C) é atribuída à eliminação dos solventes residuais que estão muito “entranhados” no polímero. A remoção dos solventes foi muito difícil e apenas parcial devido à elevada viscosidade do polímero.



**Figura 81 - Curva de TGA em atmosfera inerte do poli(éter isobutil vinílico) sintetizado por polimerização catiônica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**

Tabela 56 - Temperatura de degradação inicial ( $T_{di}$ ), temperatura de degradação ( $T_d$ ) e teor de resíduos a 800°C ( $R_{800}$ ) do poli(éter vinil isobutílico) sintetizado por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Polimerização catiónica em $\text{N}_2$	$T_{di}$ (°C)	$T_d$ (°C)	$R_{800}$ (% em massa)
poli(éter isobutil vinílico)	296	417	0,0
		622	

### 7.3.5. Calorimetria diferencial de varrimento

A curva de DSC do poli(éter isobutil vinílico) foi realizada em atmosfera inerte (Figura 82). A  $T_g$  do polímero é inferior à temperatura ambiente (-31°C), como esperado, devido à flexibilidade da cadeia polimérica. Na literatura, a  $T_g$  do poli(éter isobutil vinílico) é -19°C [184] não estando indicadas as condições experimentais. Por esta razão, não é possível comparar este valor com o obtido neste trabalho.

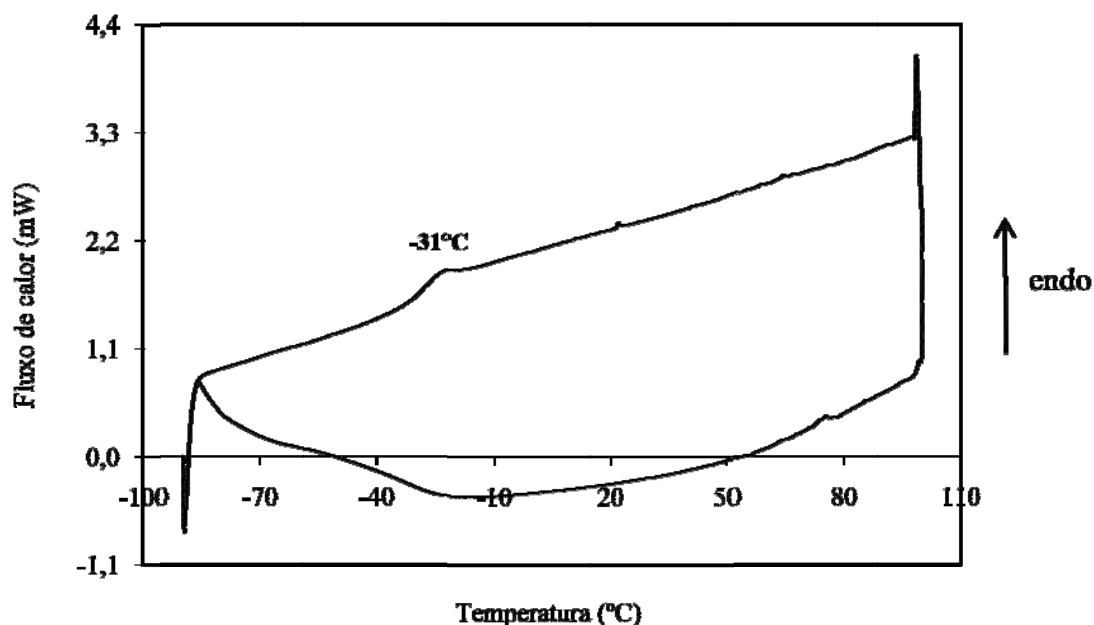


Figura 82 - Curva de DSC em atmosfera inerte do poli(éter isobutil vinílico) sintetizado por polimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 7.4. Reacção de copolimerização

O poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] foi sintetizado por copolimerização catiónica com tetracloreto de estanho ( $\text{SnCl}_4$ ) em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (Figura 83). A razão entre os dois monómeros variou entre 20:80 (v/v), 50:50 (v/v) e 80:20 (v/v) e resultou na produção de três produtos viscosos de cor creme, branca e amarela, respectivamente.

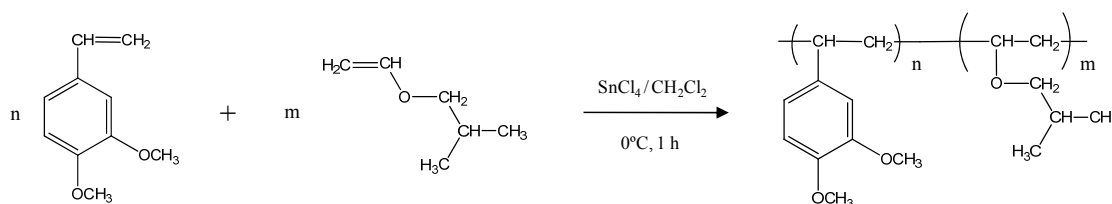
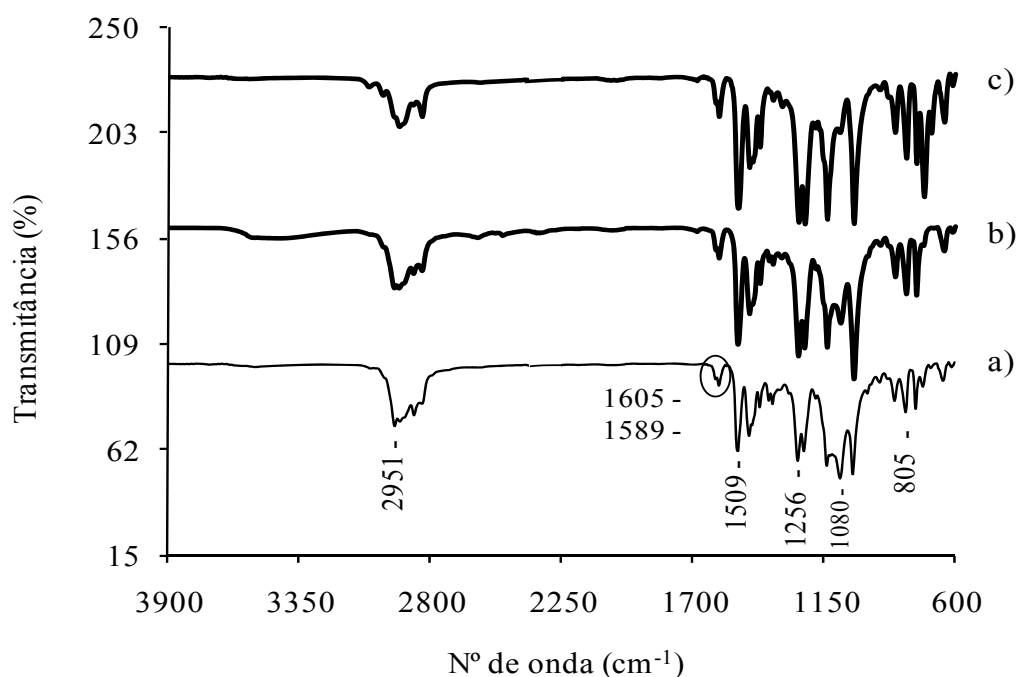


Figura 83 - Copolimerização catiónica do 3,4-dimetoxiestireno com o éter isobutil vinílico com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Os copolímeros são de natureza estatística, apesar da sua fórmula em bloco.

## 7.5. Caracterização dos copolímeros

### 7.5.1. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de FTIR (Figura 84) confirmam a formação do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) através do desaparecimento da banda de absorção da ligação  $\text{C}=\text{C}$  do grupo vinílico dos dois monómeros ( $1633\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ ) e aparecimento das bandas de absorção da ligação  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{C-H}$  do anel aromático do monómero 3,4-dimetoxiestireno ( $1605$  e  $1589\text{ cm}^{-1}$ ) e da ligação  $\text{C-O}$  do éter do monómero éter isobutil vinílico ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ). A intensidade das bandas de absorção características dos dois monómeros é directamente proporcional à quantidade de monómero adicionada. No poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] 80:20 (v/v), as bandas de absorção a  $1605$  e  $1589\text{ cm}^{-1}$  são mais intensas; enquanto, a banda de absorção a  $1080\text{ cm}^{-1}$  é menos intensa. A Tabela 57 mostra a atribuição das bandas de absorção mais características dos espectros de FTIR dos copolímeros.



**Figura 84** - Espectro de FTIR do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)]: (a) 20:80 (v/v), (b) 50:50 (v/v) e (c) 80:20 (v/v) sintetizado por copolimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Tabela 57** - Bandas de absorção mais características do espectro de FTIR do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) sintetizado por copolimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [229, 233, 272].

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição da banda
2951-2833	alongamento C-H (alcano)
1605-1602	alongamento C =C (anel aromático, típica)
1590-1589	alongamento C=C e C-H (anel aromático)
1511-1509	alongamento C =C (anel aromático, típica)
1463-1418	alongamento C=C e C-H (anel aromático) + flexão C-H (alcano)
1380-1324	flexão C-H (alcano)
1258-1025	alongamento C-O (éter)
964-610	deformação fora do plano C-H (anel aromático)

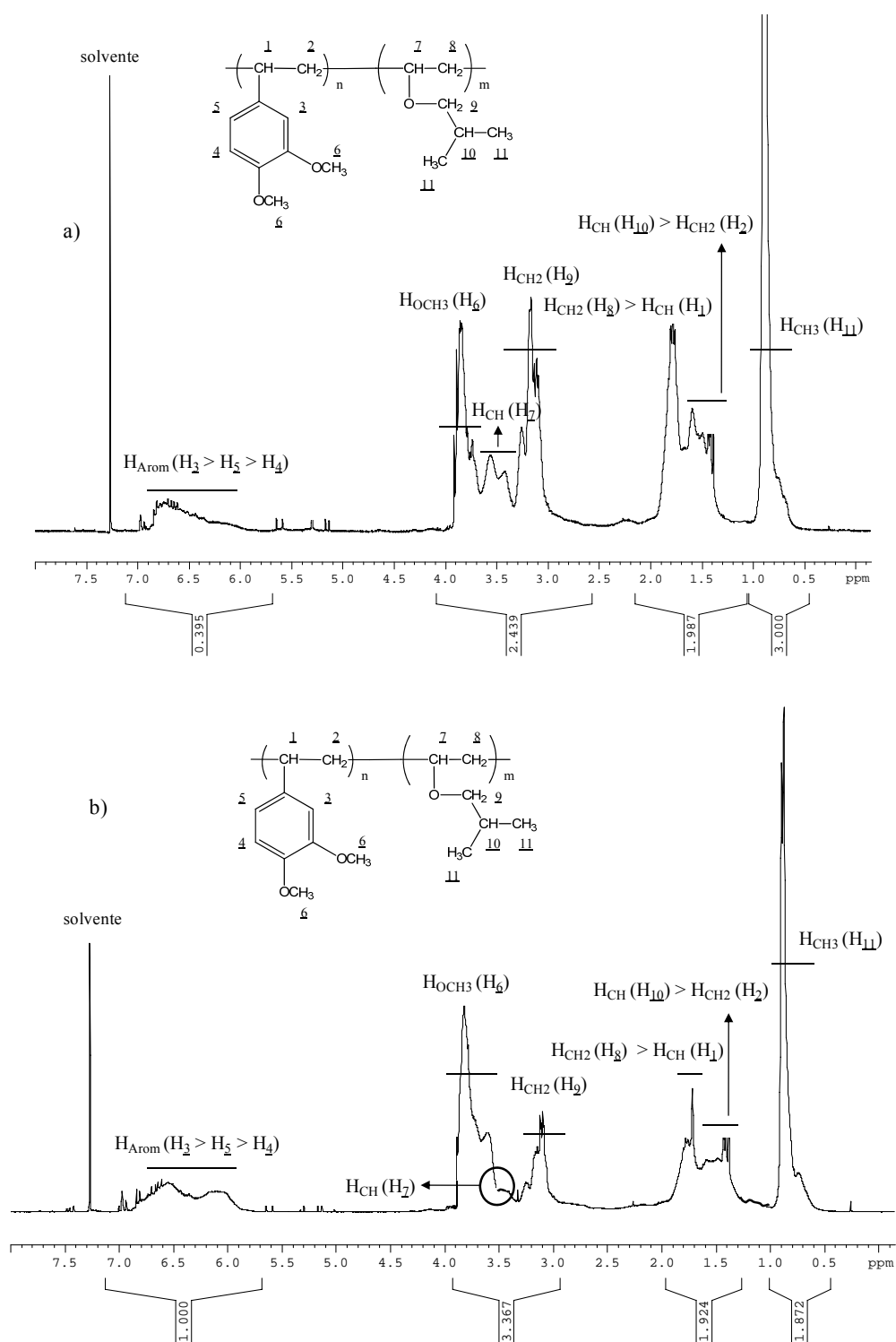
### 7.5.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

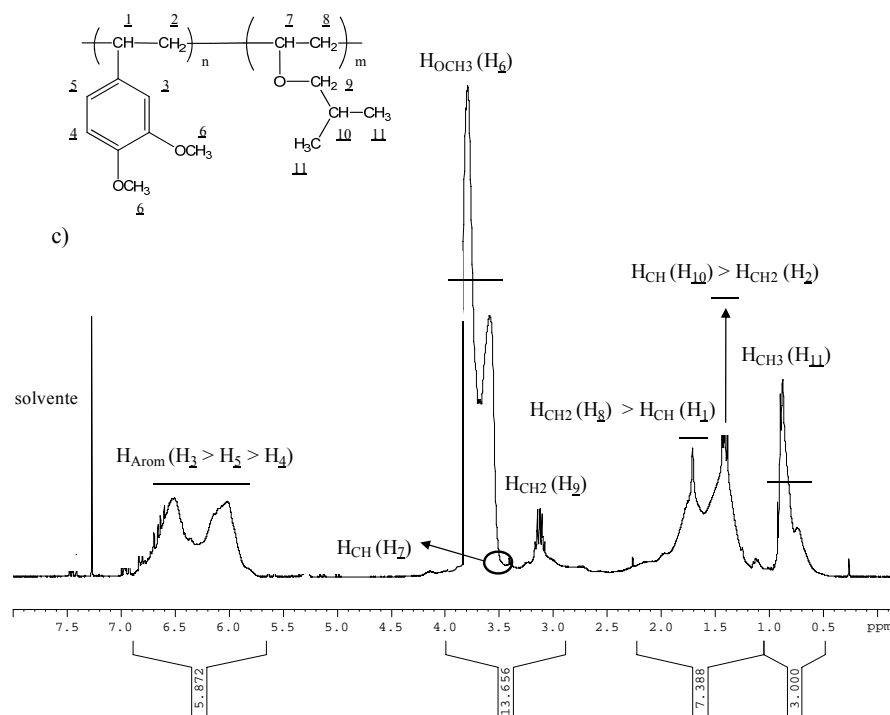
A Figura 85 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) corroborando a formação dos mesmos



## Resultados e Discussão

através da ausência dos sinais correspondentes ao grupo vinílico (6,70-3,94 ppm) característico dos dois monómeros. A presença dos sinais atribuídos ao anel aromático (6,96-6,81 ppm) e ao grupo metoxilo (3,91-3,59 ppm) do monômero 3,4-dimetoxiestireno e ao grupo metilo (0,92-0,74 ppm) do monômero éter isobutil vinílico também confirmam a formação dos copolímeros.





**Figura 85 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em clorofórmio deuterado do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)]: (a) 20:80 (v/v), (b) 50:50 (v/v) e (c) 80:20 (v/v) sintetizado por copolimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**

A quantidade de monómero adicionada é directamente proporcional à área dos sinais característicos dos dois monómeros. No poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] 80:20 (v/v), a área dos sinais a 6,96-6,81 e 3,91-3,59 ppm é maior; enquanto, a área do sinal a 0,92-0,74 ppm é menor. A atribuição dos sinais dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos copolímeros está apresentada na Tabela 58. A integração dos sinais coincide com o número de prótons existentes na estrutura das unidades de repetição dos copolímeros.

**Tabela 58 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) sintetizado por copolimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [272, 273, 303].**

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
6,83-6,01	H aromático
3,91-3,59	H metoxilo
3,50-3,07	H éter
1,81-0,74	H benzílico / H alceno

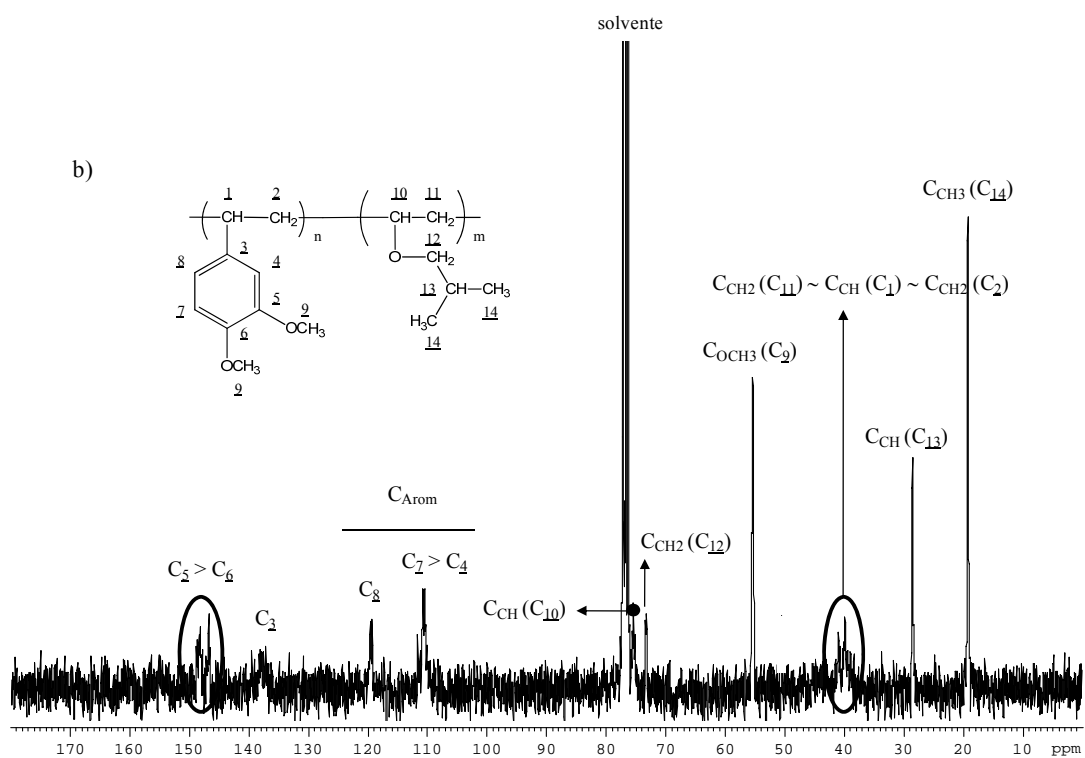
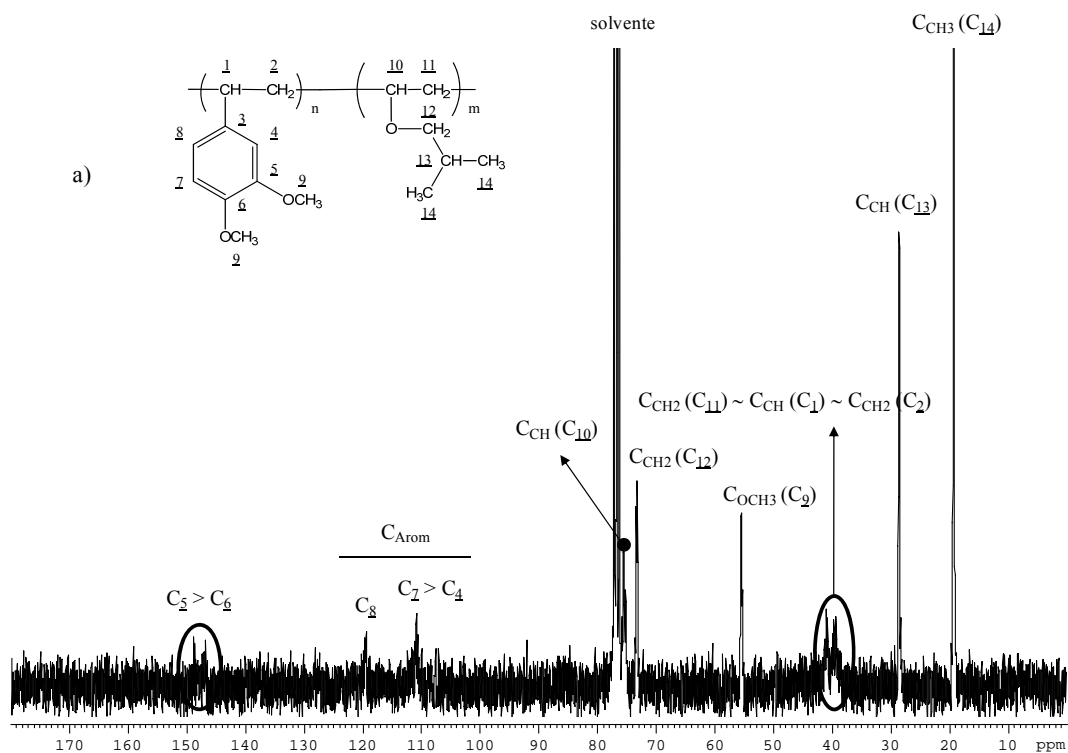
A composição química do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) foi calculada com base no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Tabela 59). Os valores obtidos não diferem significativamente dos valores teóricos confirmando que a copolimerização foi eficiente, isto é, os dois monómeros foram bem incorporados no copolímero.

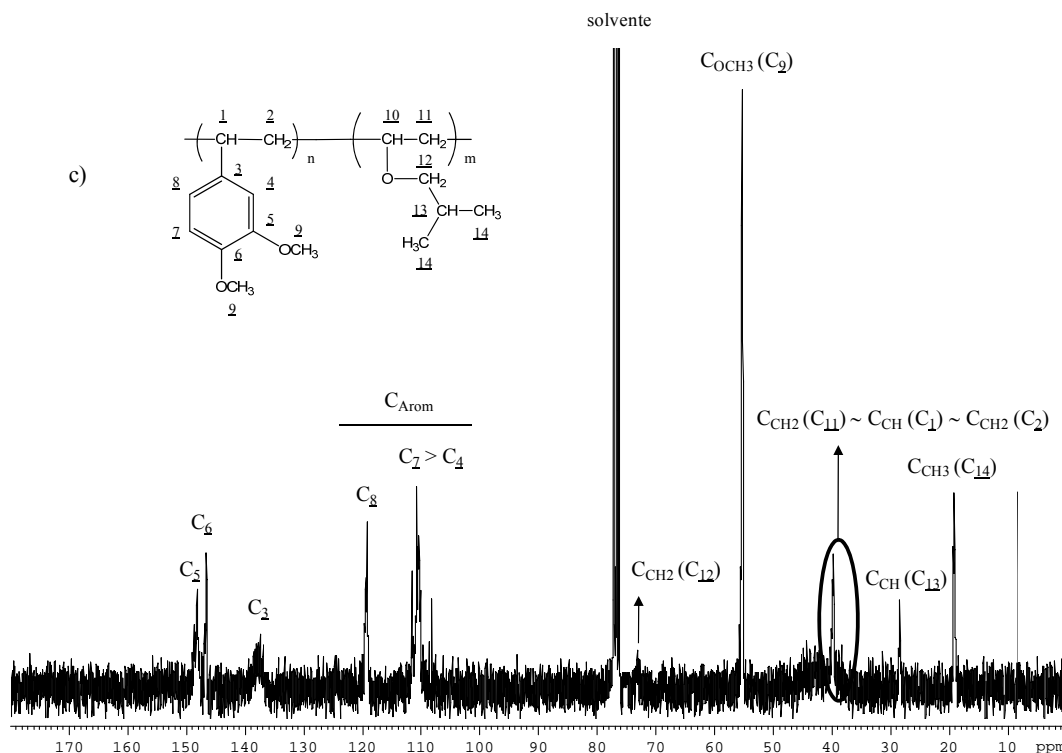
**Tabela 59 - Composição química do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] sintetizado por copolimerização catiônica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  calculada com base no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .**

<b>Poli[(3,4-dimetoxiestireno)-<i>ran</i>-(éter isobutil vinílico)] (%)</b>	
<b>Teórica</b>	<b>Determinada</b>
20:80	20:80
50:50	45:55
80:20	70:30

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 86) confirmam a formação do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) através do desaparecimento dos sinais atribuídos ao grupo vinílico (152-86 ppm) dos dois monómeros e aparecimento dos sinais correspondentes ao anel aromático (149-108 ppm) e ao grupo metoxilo (56 ppm) do monómero 3,4-dimetoxiestireno e ao grupo metilo (20 ppm) do monómero éter isobutil vinílico. Os sinais característicos dos dois monómeros aumentam com a quantidade de monómero adicionada. No poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] 80:20 (v/v), os sinais a 149-108 e 56 ppm são mais intensos; enquanto, o sinal a 20 ppm é menos intenso. A Tabela 60 mostra a atribuição dos sinais dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos copolímeros.

## Resultados e Discussão





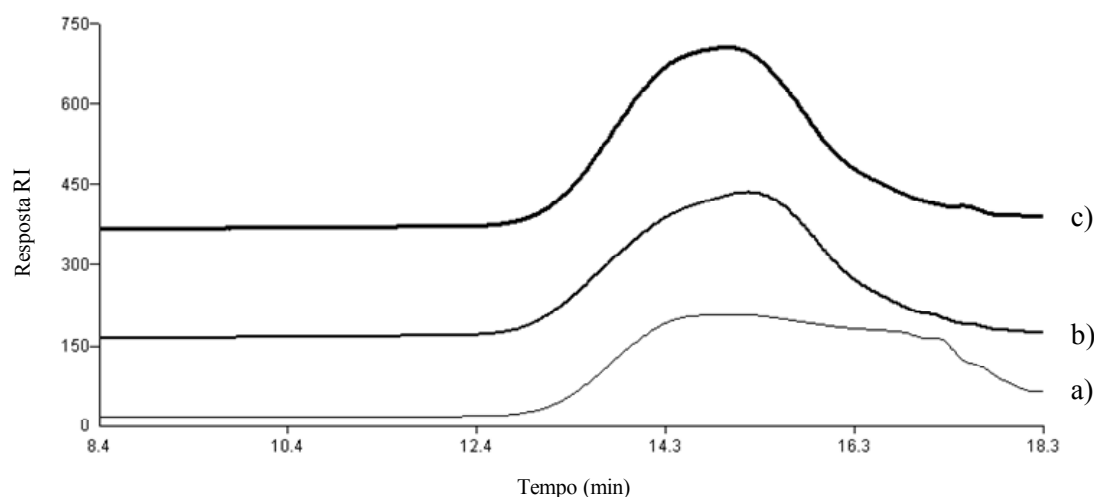
**Figura 86 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em clorofórmio deuterado do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)]: (a) 20:80, (b) 50:50 e (c) 80:20 (v/v) sintetizado por copolimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**

**Tabela 60 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) sintetizado por copolimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [272-274, 303].**

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
149-108	C aromático
76-74	C éter
56	C metoxilo
41-20	C alcano

### 7.5.3. Cromatografia de permeação em gel

O peso molecular do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) foi determinado por GPC (Figura 87 e Tabela 61).



**Figura 87 - Curva de GPC em tetrahydrofurano do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)]: (a) 20:80 (v/v), (b) 50:50 (v/v) e (c) 80:20 (v/v) sintetizado por copolimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**

**Tabela 61 - Peso molecular ( $M_w$ ) e polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter vinil isobutílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) sintetizado por copolimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  calculados com base em GPC.**

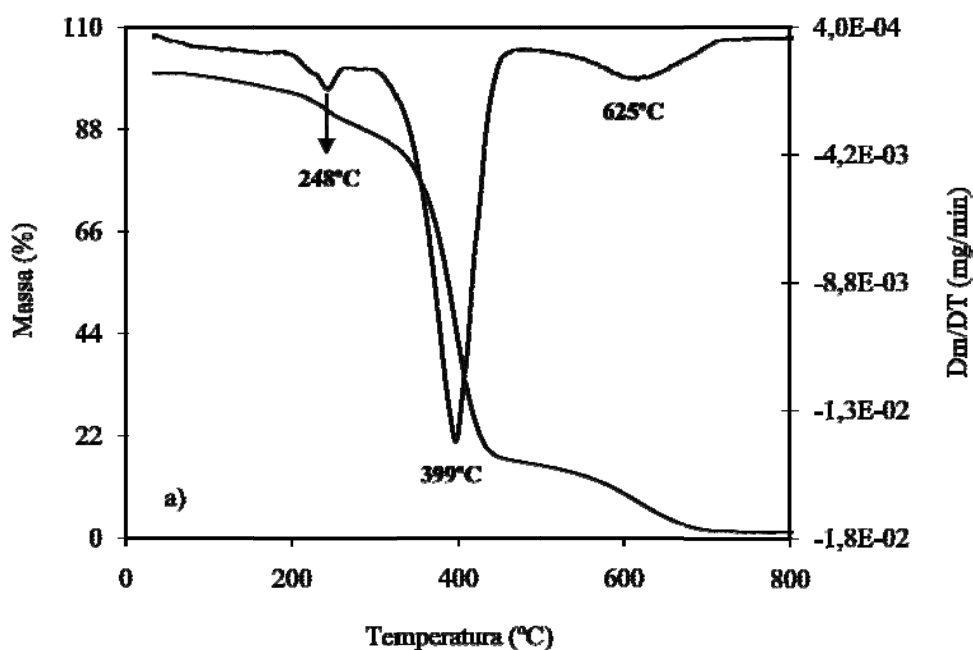
Copolimerização catiónica	$M_w$ (Da)	$M_w/M_n$
20:80	3950	3,4
50:50	3000	2,3
80:20	2200	2,1

A distribuição de pesos moleculares é larga sugerindo que os copolímeros são constituídos por cadeias com comprimentos diferentes. O peso molecular dos copolímeros (2000-4000 Da) é muito inferior ao dos homopolímeros, poli(3,4-dimetoxiestireno) (18800 Da) e poli(éter isobutil vinílico) (20400 Da). Este resultado é corroborado por Sawamoto et al [201] que sintetizaram por copolimerização catiónica o éter isobutil vinílico com o *p*-metoxiestireno em tolueno na presença de trifluoreto de boro. Na maior parte das copolimerizações catiónicas entre monómeros vinílicos, o peso molecular dos copolímeros é muito menor do que o dos respectivos homopolímeros [305]. As reacções de transferência [306-308] consideradas responsáveis pela diminuição do peso molecular ocorrem, principalmente, em monómeros com diferentes reactividades e estruturas, como o

isobuteno versus estireno [306, 307] e os éteres vinílicos versus monómeros de estireno [309, 310].

#### 7.5.4. Termogavimetria

A estabilidade térmica do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) foi analisada por TGA em atmosfera inerte (Figura 88). A Tabela 62 mostra que a degradação térmica dos copolímeros ocorre em várias zonas de temperatura e o baixo teor de resíduos a 800°C sugere que a sua degradação é praticamente completa. A perda de massa inicial (< 250°C) é atribuída à saída dos solventes residuais que foram apenas parcialmente removidos, devido à elevada viscosidade dos copolímeros. Os solventes residuais estão muito “entranhados” nos copolímeros, sendo muito difícil a sua total eliminação. Os dois picos de degradação térmica correspondem à degradação do monómero éter isobutil vinílico (Tabela 56); no entanto, o primeiro pico de degradação térmica também corresponde ao monómero 3,4-dimetoxiestireno (Tabela 40). No poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] 80:20 (v/v) não é possível observar o segundo pico de degradação térmica, devido à quantidade de éter isobutil vinílico ser reduzida.



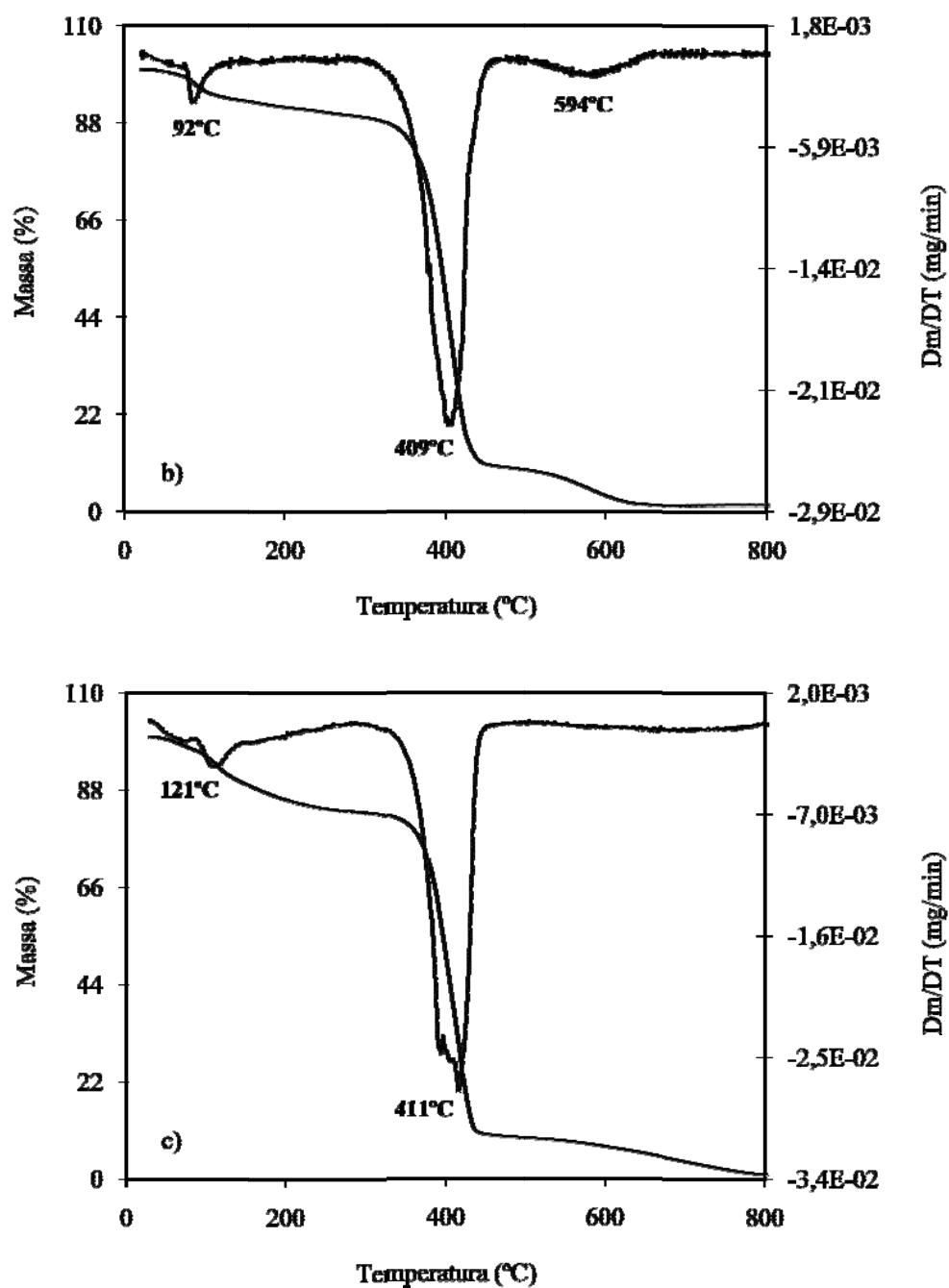


Figura 88 - Curva de TGA em atmosfera inerte do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)]: (a) 20:80 (v/v), (b) 50:50 (v/v) e (c) 80:20 (v/v) sintetizado por copolimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

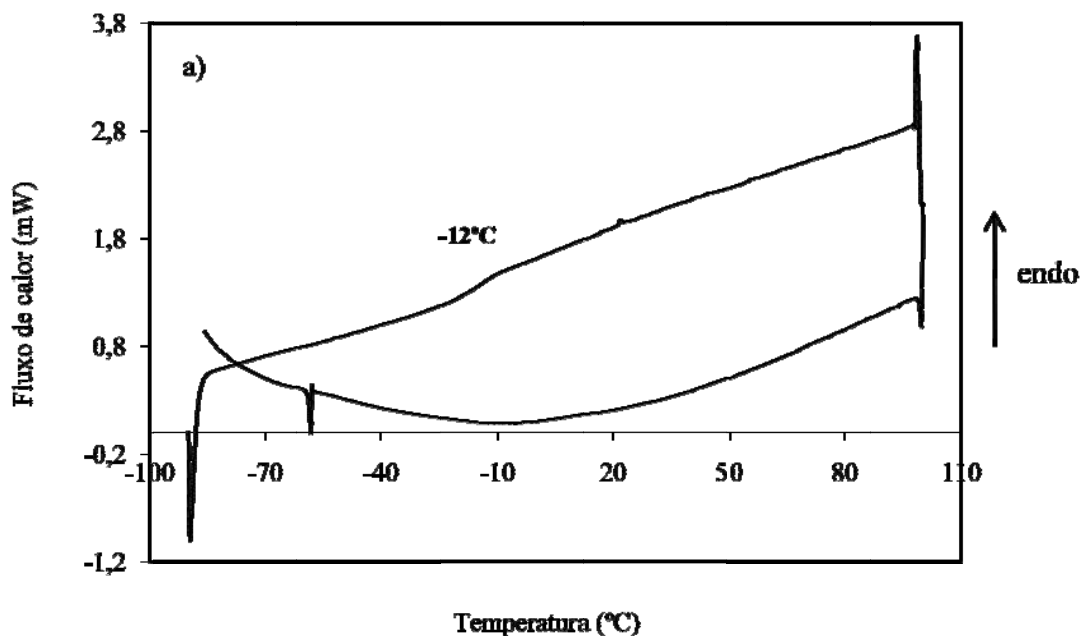


**Tabela 62 - Temperatura de degradação inicial ( $T_{di}$ ), temperatura de degradação ( $T_d$ ) e teor de resíduos a 800°C ( $R_{800}$ ) do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter vinil isobutílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) sintetizado por copolimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**

Copolimerização catiónica em $\text{N}_2$	$T_{di}$ (°C)	$T_d$ (°C)	$R_{800}$ (% em massa)
20:80	300	399 625	1,3
50:50	320	409 594	1,4
80:20	335	411 —	1,0

#### 7.5.5. Calorimetria diferencial de varrimento

As curvas de DSC do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) foram realizadas em atmosfera inerte (Figura 89).



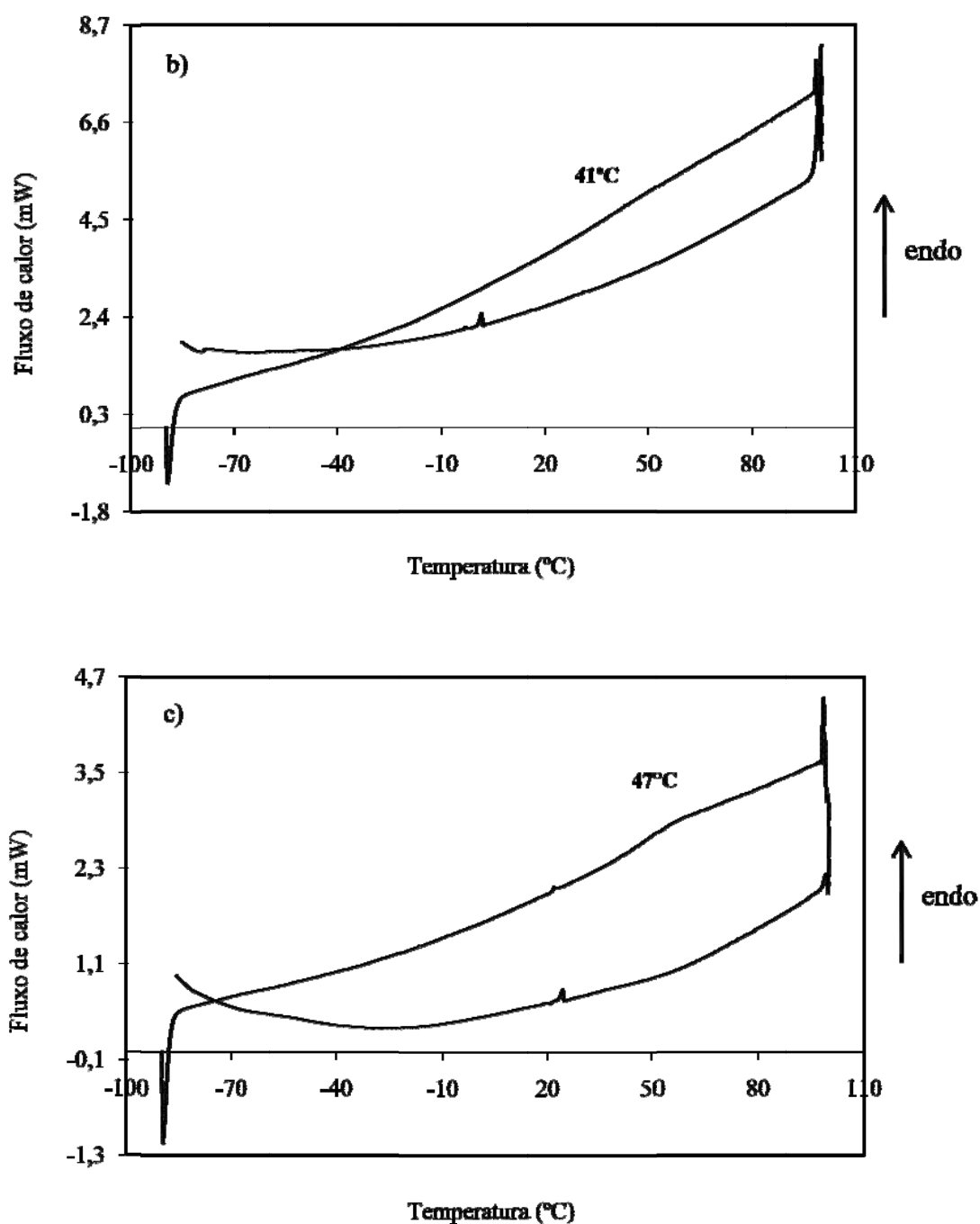


Figura 89 - Curva de DSC em atmosfera inerte do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)]: (a) 20:80, (b) 50:50 e (c) 80:20 sintetizado por copolimerização catiónica com  $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

A  $T_g$  dos copolímeros aumenta, como esperado, com a quantidade do monómero 3,4-dimetoxiestireno. A flexibilidade da cadeia polimérica diminui com a presença de

grupos rígidos (grupo fenilo) e, conseqüentemente, a Tg aumenta. Este resultado é corroborado por Trivedi [311] que sintetizou vários poli[( $\alpha$ -metilestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] em diclorometano na presença de dicloreto de etilalumínio com diferentes proporções molares.

## 8. Desmetilação dos grupos metoxilos

Os polímeros desmetilados possuem uma estrutura similar à dos adesivos naturais dos mexilhões. As proteínas adesivas segregadas por estes moluscos aquáticos são resistentes à água [312] permitindo aos mesmos ficarem agarrados a uma grande variedade de superfícies molhadas [313-315]. As propriedades adesivas e coesivas dos mexilhões estão relacionadas com a presença do aminoácido 3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA) (Figura 90) [312, 315-319]. Os adesivos naturais e sintéticos que contêm DOPA e seus derivados possuem uma forte adesão [312, 320-322].

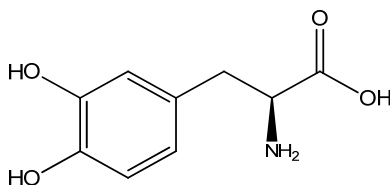


Figura 90 - 3,4-dihidroxifenilalanina.

Os grupos metoxilos dos homopolímeros *p*-metoxiestireno e 3,4-dimetoxiestireno, assim como, dos copolímeros entre o 3,4-dimetoxiestireno e o éter isobutil vinílico foram convertidos em grupos hidroxilos. As técnicas de caracterização utilizadas foram espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear. A desmetilação dos homo e copolímeros foram realizadas apenas como teste preliminar com o objectivo de verificar a eficácia da conversão dos grupos metoxilos em grupos hidroxilos.

## 8.1. Reacção de desmetilação do poli(*p*-metoxiestireno)

A desmetilação do poli(*p*-metoxiestireno) com tribrometo de boro ( $\text{BBr}_3$ ) em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) resultou na produção de um polímero sólido acastanhado designado por poli(*p*-hidroxiestireno) (Figura 91).

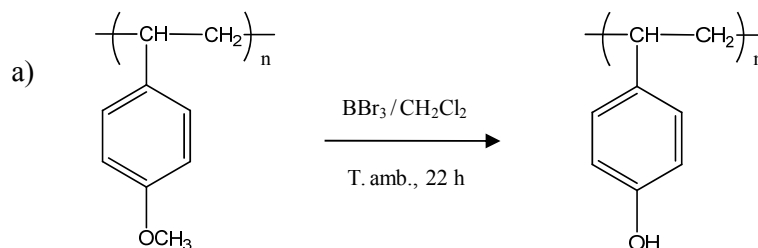
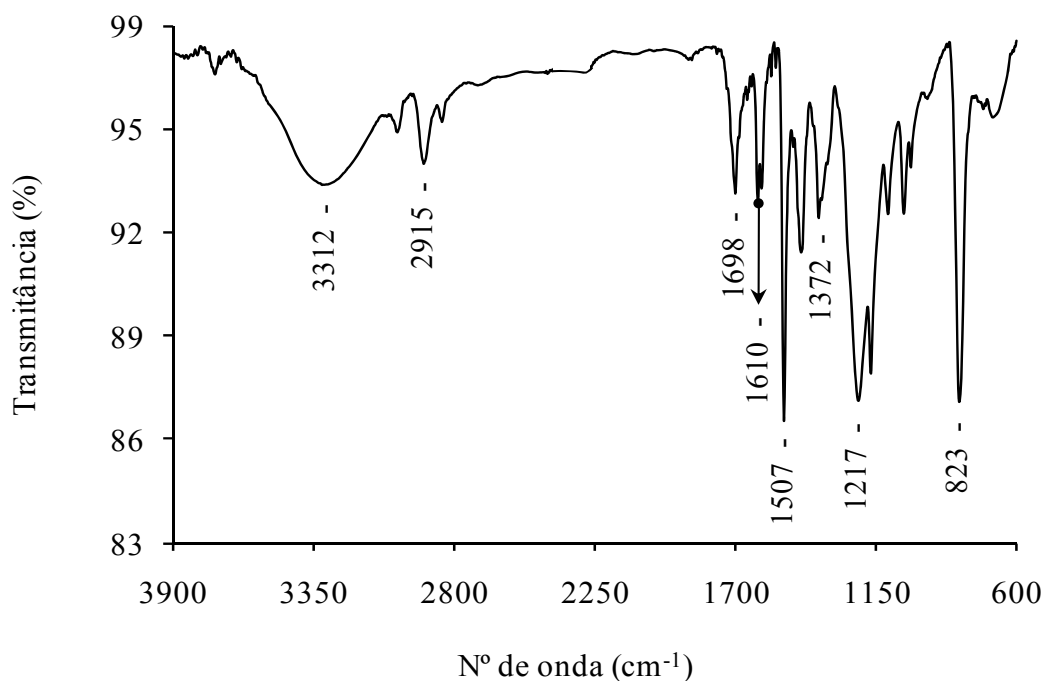


Figura 91 - Desmetilação do poli(*p*-metoxiestireno) com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 8.2. Caracterização do poli(*p*-hidroxiestireno)

### 8.2.1. Espectroscopia de infravermelho

O espectro de FTIR (Figura 92) confirma a desmetilação do poli(*p*-metoxiestireno) através do aparecimento das bandas de absorção da ligação O-H do álcool (grupo fenol,  $3312\text{ cm}^{-1}$ ) e da ligação C-H correspondente a uma substituição no anel aromático ( $1698\text{ cm}^{-1}$ ). A atribuição das bandas de absorção mais características dos espectros de FTIR do poli(*p*-hidroxiestireno) está apresentada na Tabela 63.



**Figura 92 - Espectro de FTIR do poli(*p*-hidroxiestireno) obtido por desmetilação com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**

**Tabela 63 - Bandas de absorção mais características do espectro de FTIR do poli(*p*-hidroxiestireno) obtido por desmetilação com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [214, 227, 228].**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição da banda
3312	alongamento O-H (álcool)
3018	alongamento C-H (anel aromático)
2915-2844	alongamento C-H (alcano)
1698	C-H (substituição no anel aromático)
1610-1595	alongamento C=C (anel aromático, típica)
1558-1540	alongamento C=C e C-H (anel aromático)
1507	alongamento C=C (anel aromático, típica)
1473-1441	alongamento C=C e C-H (anel aromático) + flexão C-H (alcano)
1372	flexão C-H (alcano)
1217-1013	alongamento C-O (álcool)
946-691	deformação fora do plano C-H (anel aromático)

### 8.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A desmetilação do poli(*p*-metoxiestireno) foi também confirmada por RMN de  $^1\text{H}$  através da ausência do sinal correspondente ao grupo metoxilo (3,73 ppm) e da presença do sinal atribuído ao grupo fenol (8,96 ppm) (Figura 93). A atribuição dos sinais do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do poli(*p*-hidroxiestireno) está apresentada na Tabela 64. A integração dos sinais coincide com o número de prótons existentes na estrutura da unidade de repetição do polímero.

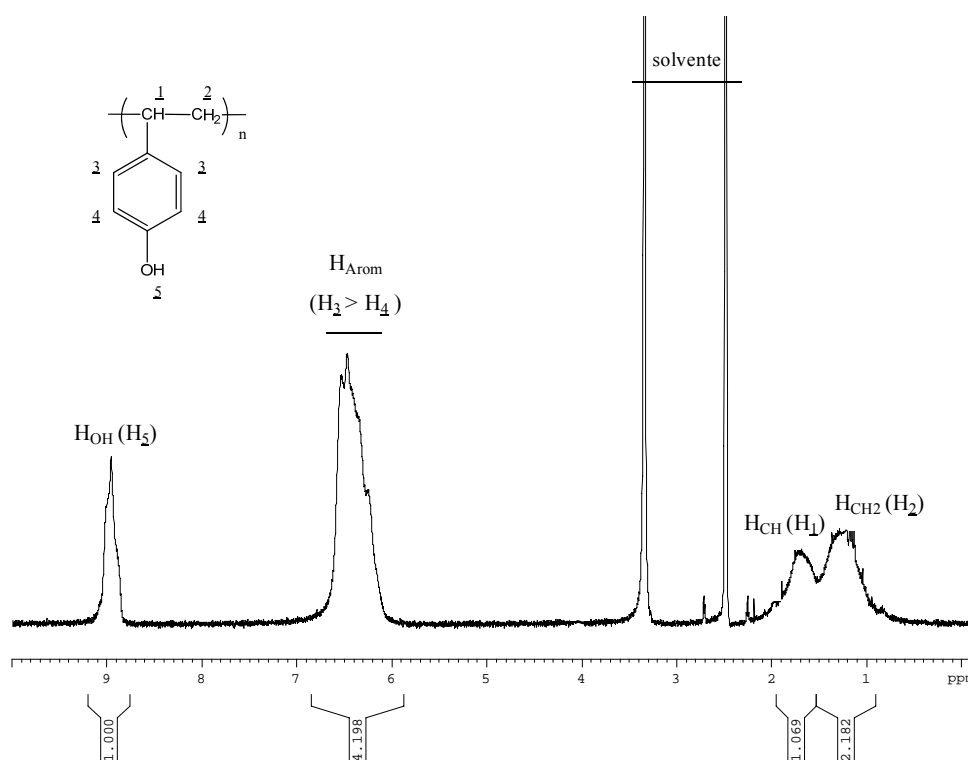


Figura 93 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em dimetilsulfóxido deuterado do poli(*p*-hidroxiestireno) obtido por desmetilação com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Tabela 64 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do poli(*p*-hidroxiestireno) obtido por desmetilação com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [272, 273].

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
8,96	H fenol
6,54-6,26	H aromático
1,70-1,23	H benzílico / H alcano

### Resultados e Discussão

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 94) corrobora a desmetilação do poli(*p*-metoxiestireno) através do desaparecimento do sinal correspondente ao grupo metoxilo (55 ppm). A Tabela 65 mostra a atribuição dos sinais do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do polímero; no entanto, nem todos os sinais são visíveis devido a estarem sobrepostos com os do solvente deuterado (dimetilsulfóxido) e/ou ruído.

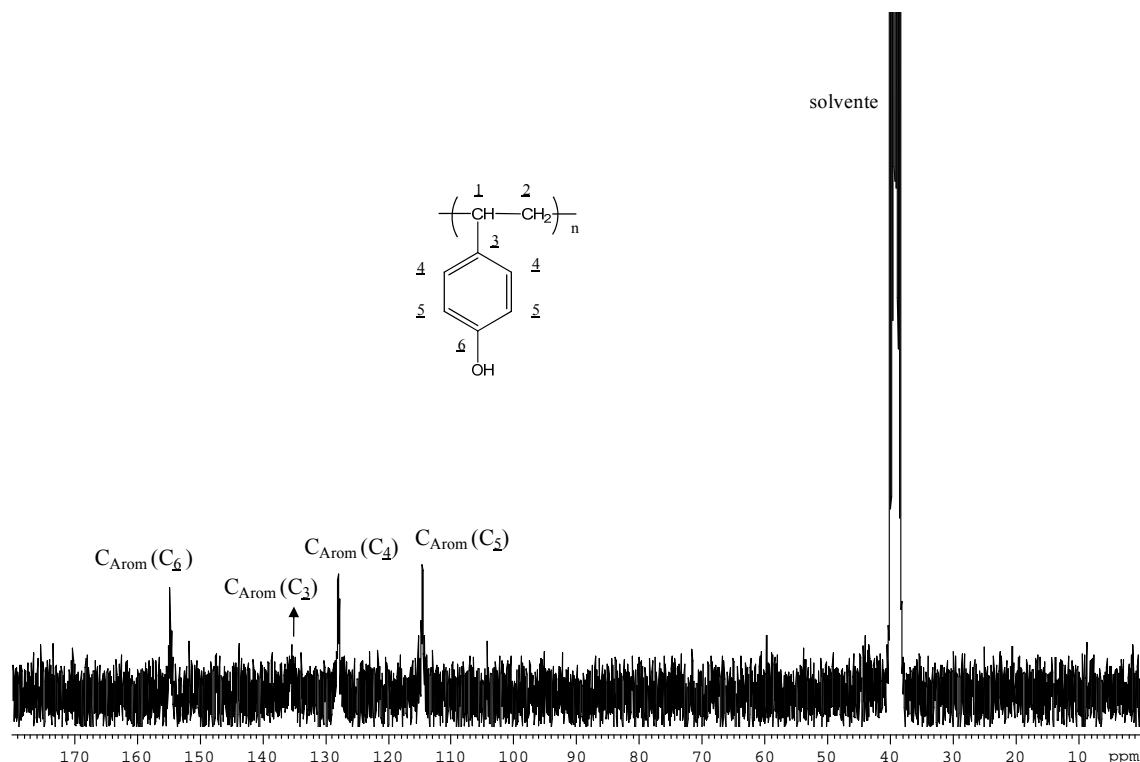


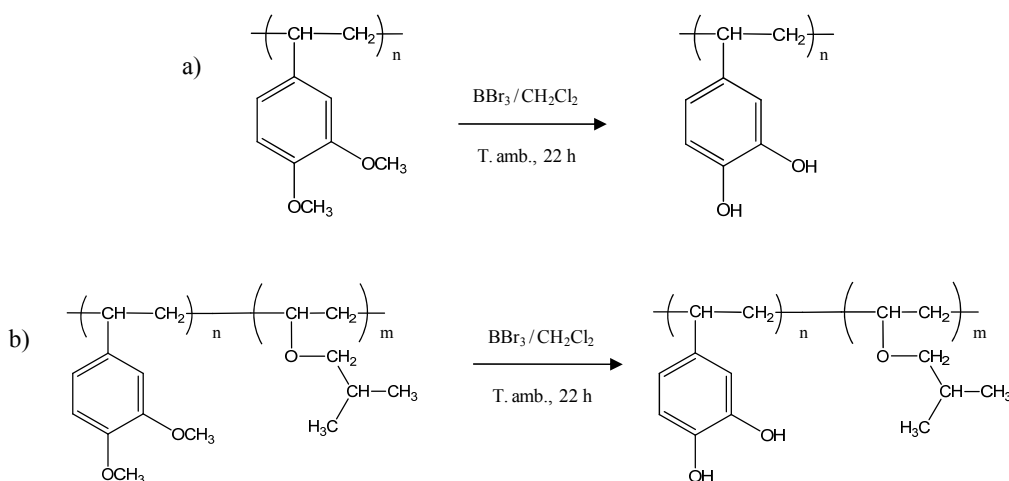
Figura 94 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em dimetilsulfóxido deuterado do poli(*p*-hidroxiestireno) obtido por desmetilação com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Tabela 65 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do poli(*p*-hidroxiestireno) obtido por desmetilação com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [272-274].

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
155-115	C aromático

### 8.3. Reacção de desmetilação do poli(3,4-dihidroxiestireno) e poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)]

A desmetilação do poli(3,4-dimetoxiestireno) e poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) com tribrometo de boro ( $\text{BBr}_3$ ) em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) resultou na produção de vários polímeros sólidos com cores idênticas, roxo escuro, designados por poli(3,4-dihidroxiestireno) e poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)), respectivamente (Figura 95).



**Figura 95** - Desmetilação do: (a) poli(3,4-dimetoxiestireno) e (b) poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

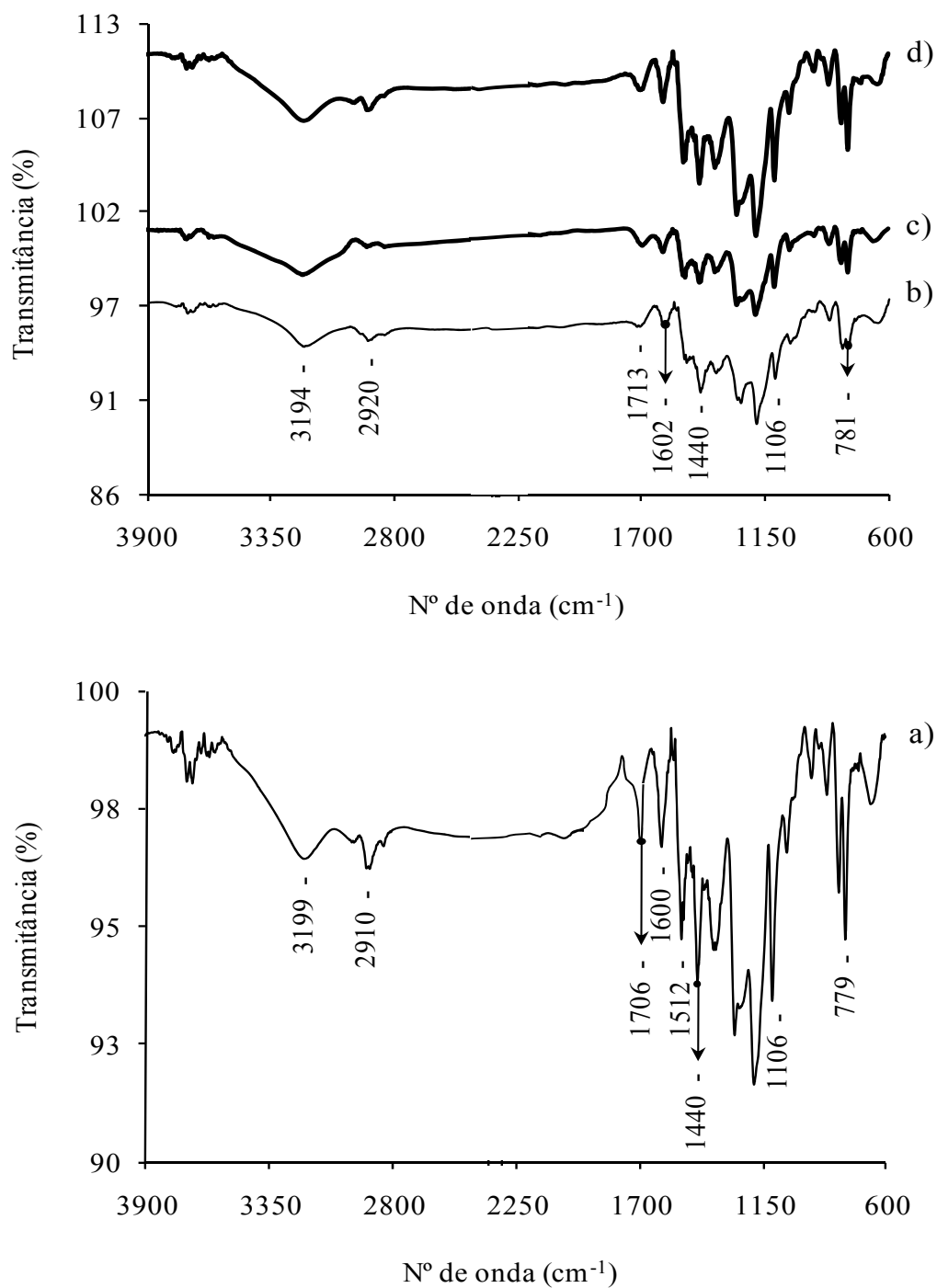
### 8.4. Caracterização do poli(3,4-dihidroxiestireno) e poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)]

#### 8.4.1. Espectroscopia de infravermelho

A Figura 96 mostra os espectros de FTIR que confirmam a desmetilação do poli(3,4-dimetoxiestireno) e poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) através do aparecimento das bandas de absorção da ligação O-H do grupo



fenol ( $3209\text{--}3194\text{ cm}^{-1}$ ) e da ligação C-H correspondente a uma substituição no anel aromático ( $1713\text{--}1698\text{ cm}^{-1}$ ). No entanto, a banda de absorção atribuída à ligação C-O do éter do monômero éter isobutil vinílico ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ) não aparece nos espectros de FTIR dos copolímeros.



**Figura 96** - Espectro de FTIR do: (a) poli(3,4-dihidroxiestireno), (b) 20:80 (v/v), (c) 50:50 (v/v) e (d) 80:20 (v/v) do poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] obtidos por desmetilação com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Os resultados obtidos sugerem que houve clivagem da ligação éter com o grupo metilo do monômero 3,4-dimetoxiestireno e com o grupo isobutilo do monômero éter isobutil vinílico. O espectro de FTIR do poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) é idêntico ao do poli(3,4-dihidroxiestireno). Na Tabela 66 está apresentada a atribuição das bandas de absorção mais características dos espectros de FTIR do homo e copolímeros.

**Tabela 66 - Bandas de absorção mais características do espectro de FTIR do poli(3,4-dihidroxiestireno) e poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) obtidos por desmetilação com BBr<sub>3</sub> em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [217, 229, 230].**

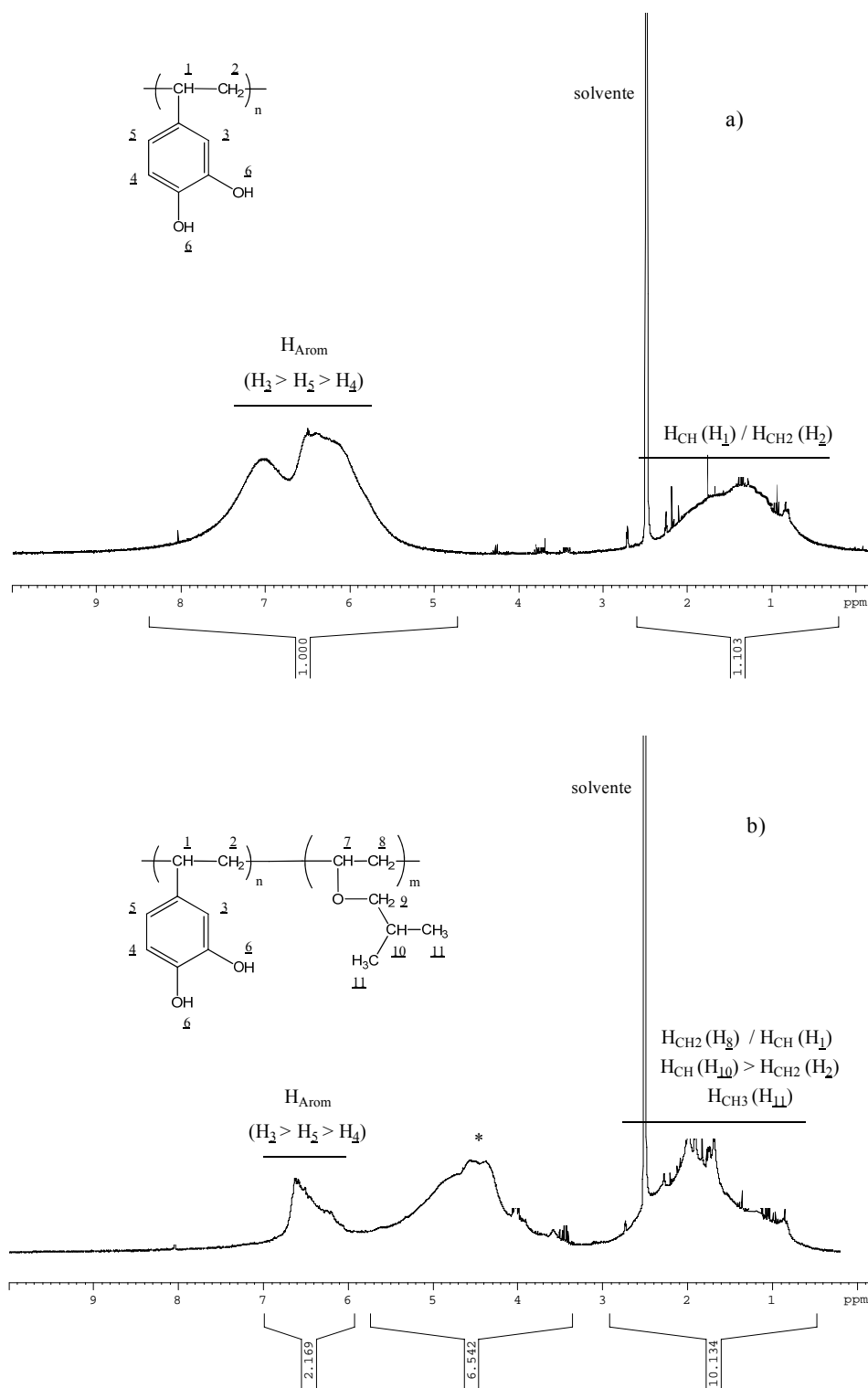
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda
3209-3194	alongamento O-H (álcool)
2920-2842	alongamento C-H (alcano)
1713-1698	C-H (substituição no anel aromático)
1602-1600	alongamento C =C (anel aromático, típica)
1512	alongamento C =C (anel aromático, típica)
1440	alongamento C=C e C-H (anel aromático) + flexão C-H (alcano)
1372-1354	flexão C-H (alcano)
1277-1039	alongamento C-O (álcool)
931-657	deformação fora do plano C-H (anel aromático)

#### **8.4.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H (Figura 97) corroboram a desmetilação do poli(3,4-dimetoxiestireno) e poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) através da ausência do sinal correspondente aos grupos metoxilos (3,78-3,56 ppm). No entanto, os sinais atribuídos aos prótons da ligação éter (3,50-3,07 ppm) do monômero éter isobutil vinílico também não estão presentes nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos copolímeros. Os resultados obtidos sugerem, uma vez mais, que houve clivagem da ligação éter com o grupo metilo do monômero 3,4-dimetoxiestireno e com o grupo isobutilo do monômero éter isobutil vinílico. O espectro de RMN de <sup>1</sup>H do poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80,

## Resultados e Discussão

50:50 e 80:20 (v/v)) é idêntico ao do poli(3,4-dihidroxiestireno). A atribuição dos sinais dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do homo e copolímeros está apresentada na Tabela 67. A integração dos sinais coincide com o número de prótons existentes na estrutura da unidade de repetição do poli(3,4-dihidroxiestireno).



## Resultados e Discussão

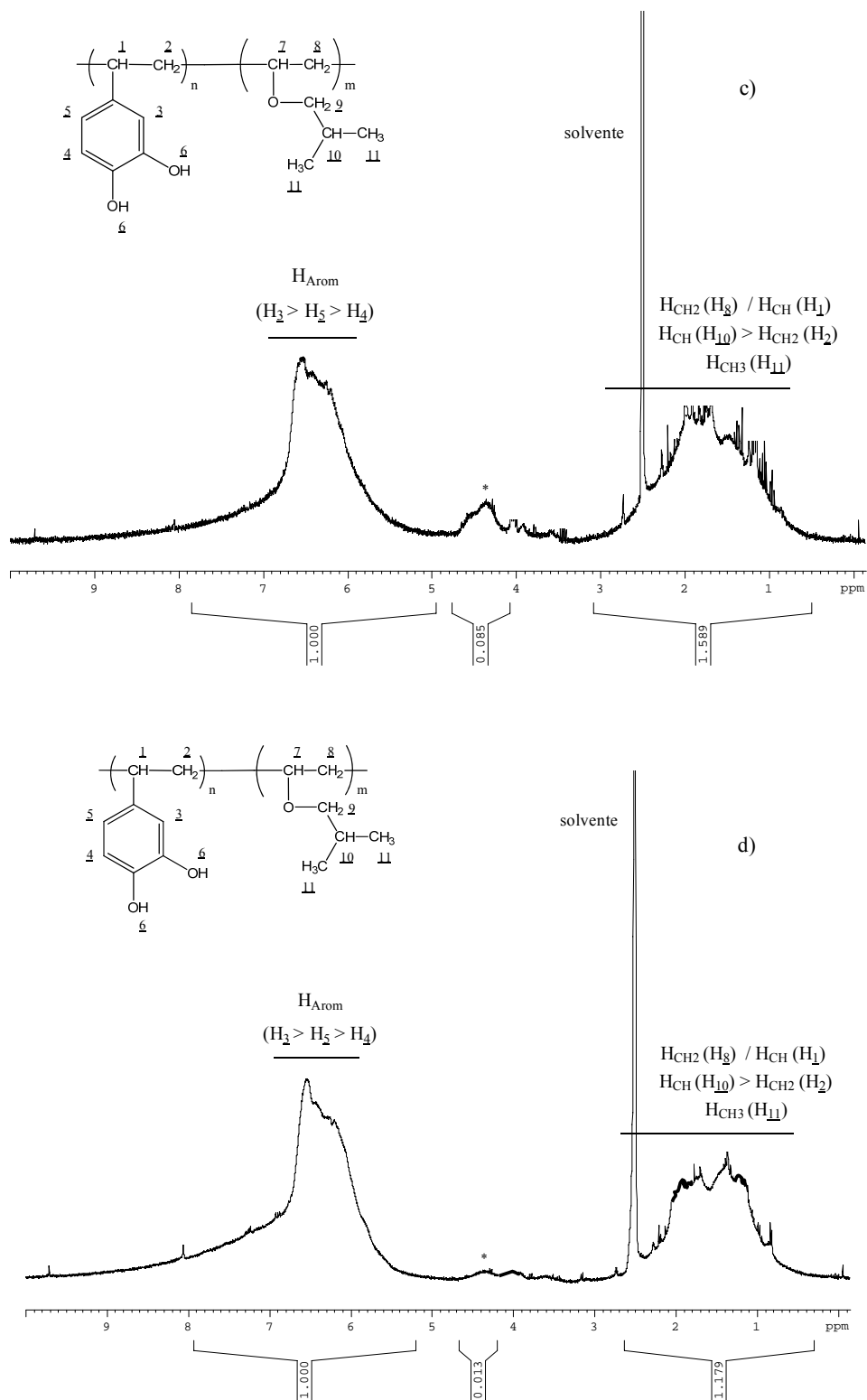


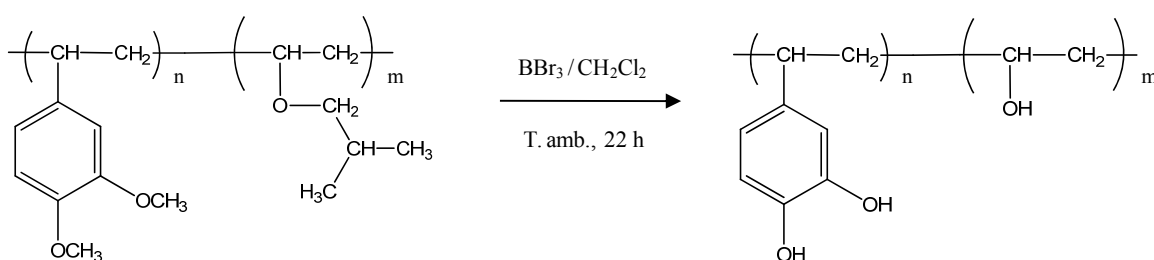
Figura 97 - Espectro de RMN de  $^1H$  em dimetilsulfóxido deuterado do: (a) poli(3,4-dihidroxiestireno), (b) 20:80 (v/v), (c) 50:50 (v/v) e (d) 80:20 (v/v) do poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20) obtidos por desmetilação com  $BBr_3$  em  $CH_2Cl_2$  (\* a atribuição deste sinal será discutida no capítulo 8.4.3).

**Tabela 67 - Sinais característicos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do poli(3,4-dihidroxiestireno) e poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) obtidos por desmetilação com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [272, 273].**

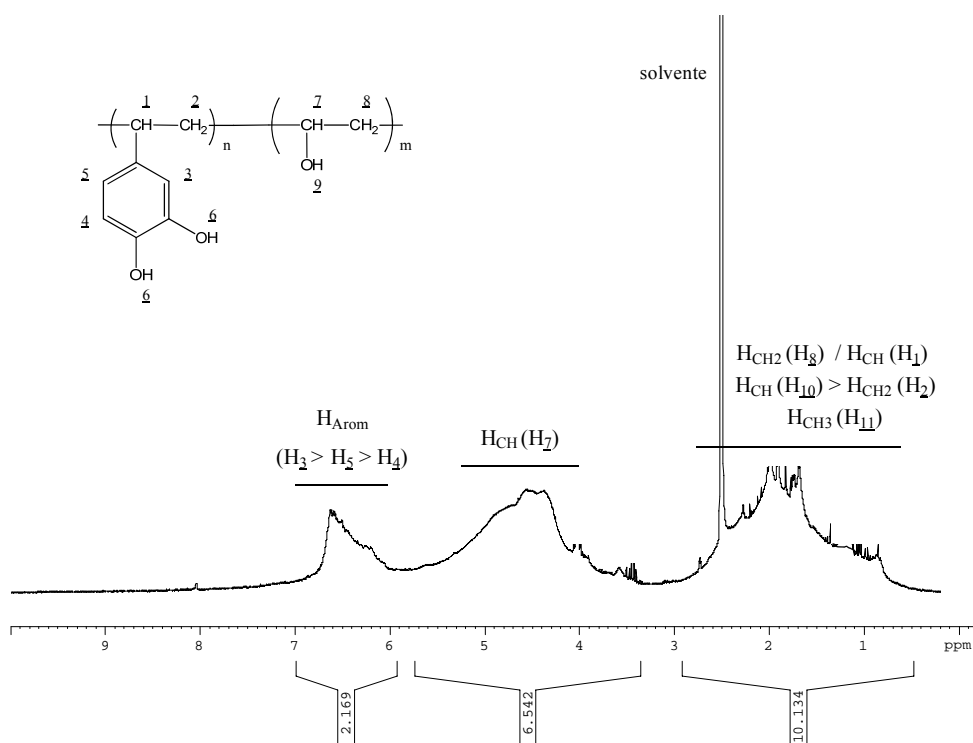
Deslocamento químico (ppm)	Atribuição do sinal
7,23-5,59	H aromático
3,00-0,40	H benzílico / H alceno

#### 8.4.3. Clivagem da ligação éter do poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)]

A análise dos resultados obtidos por FTIR (Figura 96) e RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 97) do poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] (20:80, 50:50 e 80:20 (v/v)) sugerem que a reacção de desmetilação não foi bem sucedida, uma vez que houve ruptura da ligação  $\text{O}-\text{CH}_3$  (3,4-dimetoxiestireno) e  $\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$  (éter isobutil vinílico). O poli(éter isobutil vinílico) após conversão do grupo  $\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$  em grupo  $\text{O}-\text{H}$  apresenta uma estrutura idêntica à do poli(álcool vinílico) (Figura 98). A Figura 99 mostra a identificação dos sinais do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(álcool vinílico)] 20:80 (v/v).



**Figura 98 - Clivagem da ligação éter do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**



**Figura 99 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em dimetilsulfóxido deuterado do poli[(3,4-dihidroxiestireno)-*ran*-(álcool vinílico)] 20:80 (v/v) obtido com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**



## **IV. CONCLUSÕES**

---



### Conclusões

Os lenhosulfonatos representam um sub-produto formado durante o cozimento ao sulfito ácido, sendo queimados para a regeneração da base e recuperação de energia. No entanto, os lenhosulfonatos são também considerados uma importante matéria-prima para a produção de vários produtos de valor acrescentado. As conclusões principais obtidas neste trabalho são:

- O licor de cozimento é constituído, principalmente por lenhosulfonatos (5,9-32,9%), açúcares (3,2-9,1%), cinzas (2,8-13,8%), ácido acético (0,3-0,8%) e extractáveis (0,3-0,1%). A xilose é o açúcar predominante estando presente no LG na forma de monossacarídeos (> 90%) e no LF na forma de monossacarídeos (70%) e oligossacarídeos (30%). Os sais de magnésio (2,5 g/100 g) representam uma quantidade considerável de cinzas no LG, seguido dos sais de sódio (250 mg/100 g), cálcio (230 mg/100 g), potássio (200 mg/100 g) e silício (70 mg/100 g). O ácido gálico (1020 g/t de licor), ácido tetracosanóico (6 g/t de licor) e  $\beta$ -sitosterol (45 g/t de licor) são os extractáveis mais abundantes no LG.
- Os lenhosulfonatos do licor de cozimento foram isolados e purificados por diálise com membranas de diferente porosidade (2000 NMWCO para o LSG e 5000 NMWCO para o LSF) com eliminação de compostos de baixo peso molecular, como cinzas, açúcares e produtos de degradação. O teor de cinzas e de açúcares diminuiu significativamente após purificação (29-35% e 25-44%, respectivamente). O peso molecular do LSG e LSF determinado por GPC é relativamente baixo variando entre 1250 e 2400 Da, respectivamente. Os espectros de UV/Vis dos lenhosulfonatos são similares ao das outras lenhinas apresentando um ombro a 235 nm e duas bandas de absorção com dois máximos característicos a 208 nm e 273 nm. Os coeficientes de absorção dos lenhosulfonatos são diferentes sugerindo que durante a evaporação do LF ocorreram algumas alterações estruturais. Os lenhosulfonatos mostram um teor de estruturas do tipo bifenilo (5-5) e éter diarílico (4-O-5) baixo e uma quantidade elevada de unidades condensadas

### Conclusões

nos anéis aromáticos C-6 quando comparados com a EDL. O LSF e LSG possuem uma proporção elevada de unidades S em relação às unidades G e H (razão S:G:H = 64:32:2 e 82:18:1, respectivamente), assim como, uma grande abundância de estruturas não condensadas (razão nC:C = 80:18 e 82:19, respectivamente). Estes resultados indicam, uma vez mais, que ocorreram algumas alterações estruturais durante a evaporação do LF.

- Os lenhosulfonatos são fortemente despolimerizados via clivagem das estruturas  $\beta$ -O-4 durante o cozimento ao sulfito ácido. O LSG mostra uma menor quantidade de estruturas  $\beta$ -O-4 sulfonadas do que o LSF sugerindo a clivagem parcial destas estruturas após evaporação do LF. Os derivados monoméricos do álcool sinapílico, ácido 4-alil-2,6-dimetoxifenil- $\alpha$ -sulfônico e ácido 4-propil-2,6-dimetoxifenil- $\alpha$ ,  $\gamma$ -dissulfônico, foram também identificados em grande quantidade (> 20%). Estas estruturas são menos abundantes no LSF do que no LSG, devido à purificação por diálise com uma membrana de maior porosidade. As estruturas  $\beta$ - $\beta$  do tipo pino/siringaresinol foram rapidamente degradadas durante o cozimento ao sulfito ácido produzindo uma grande variedade de estruturas sulfonadas devido à clivagem das ligações  $\alpha$ -O- $\gamma$ . As estruturas do tipo álcool vanílico/siríngico sulfonado foram formadas por clivagem das ligações C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$  entre as unidades de fenilpropano durante o cozimento ao sulfito ácido. O LSG mostra uma maior quantidade destas estruturas do que o LSF sugerindo que durante a evaporação do LF um maior número de ligações C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$  são clivadas. As estruturas do tipo quinona foram detectadas, sendo mais abundantes no LSG do que no LSF indicando que estas estruturas devem estar localizadas, principalmente, nos oligômeros de baixo peso molecular e/ou que são formadas durante a evaporação do LF.
- A degradação térmica dos lenhosulfonatos ocorre em duas faixas de temperatura com dois máximos de degradação a 188-190°C e a 315-380°C. Os dois picos de degradação térmica correspondem à degradação da lenhina e à degradação das estruturas sulfonadas com eliminação dos grupos sulfônicos, respectivamente. Os lenhosulfonatos não apresentam T<sub>g</sub> quando analisados por DSC e as curvas

### Conclusões

mostram um pico endotérmico para temperaturas inferiores a 130°C e um pico exotérmico a 300-500°C.

- A despolimerização oxidativa do LSG em meio alcalino mostra a formação predominante do aldeído siríngico (7,3%) e vanilina (3,0%), seguido por pequenas quantidades de ácido vanílico (1,4%), ácido siríngico (0,1%) e derivados de acetofenona (0,6%) e fenilacetaldeído (0,7%). O mecanismo de oxidação em meio alcalino na produção de aldeídos aromáticos e ácidos aromáticos é diferente. A clivagem homolítica das ligações  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  e  $C_{\beta}-O$  da cadeia de propano contribui de forma mais significativa para a formação de aldeídos aromáticos do que a clivagem heterolítica das ligações  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  da cadeia de propano. Os ácidos aromáticos são formados, em grande parte, por reacção de Canizzarro dos correspondentes aldeídos aromáticos. O rendimento dos aldeídos aromáticos aumenta significativamente ( $\leq 50\%$ ) com a adição do catalisador sal de cobre ( $CuSO_4$ ). A presença de açúcares afecta negativamente o rendimento dos aldeídos aromáticos devendo ser eliminados antes da despolimerização oxidativa. O rendimento dos aldeídos aromáticos no LSF ( $\sim 16\%$ ) indica que o *Eucalyptus globulus* representa uma boa matéria-prima para a produção de aldeído siríngico e vanilina que são considerados produtos de valor acrescentado na indústria química.
- O poli(*p*-metoxiestireno) e o poli(3,4-dimetoxiestireno) foram preparados com sucesso por polimerização catiónica ( $SnCl_4$  em  $CH_2Cl_2$ ) e radicalar (AIBN e BP em tolueno). A polimerização catiónica dos poliestirenos é mais rápida e completa do que a polimerização radicalar, uma vez que o substituinte (grupo metoxilo) é dador de electrões. O grau de polimerização do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) sintetizados por polimerização radicalar é baixo (10-15) e foi calculado com base nos espectros de RMN de  $^1H$  que mostram a presença de fragmentos dos iniciadores como grupos terminais. Os poliestirenos obtidos por polimerização catiónica possuem graus de polimerização e pesos moleculares elevados. O poli(*p*-metoxiestireno) possui um peso molecular maior do que o poli(3,4-dimetoxiestireno) ( $M_w = 235000$  e  $18800$  Da, respectivamente). A presença do segundo grupo metoxilo diminui a estabilidade térmica e a temperatura

### Conclusões

de transição vítrea dos poliestirenos. A desmetilação dos grupos metoxilos ( $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) do poli(*p*-metoxiestireno) e poli(3,4-dimetoxiestireno) foi bem sucedida com clivagem da ligação éter e, conseqüente, conversão dos grupos metoxilos em grupos hidroxilos.

- O poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríntrico) foram sintetizados com êxito por policondensação ( $\text{TsCl}$  em DMF e Py). A solubilidade dos poliésteres é muito limitada, sendo apenas parcialmente solúveis em clorofórmio, ácido trifluoracético, 1,1,2,2-tetracloroetano, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, N,N'-dimetilformamida e 1,1,1,3,3,3-hexaflúor-2-propanol. A estabilidade térmica e a cristalinidade dos poliésteres diminuem com a presença do segundo grupo metoxilo. As curvas de DSC do poli(ácido vanílico) e poli(ácido siríntrico) não mostram nenhuma transição térmica uma vez que o grau de cristalinidade é elevado (70% e 50%, respectivamente). A decomposição térmica dos poliésteres antes de atingirem a sua temperatura de fusão é induzida pela sua elevada estrutura cristalina. A absorvância dos poliésteres na região entre 360 e 710 nm (zona do visível) aumenta com a introdução de um segundo grupo metoxilo devido à presença de uma maior quantidade de solvente residual no poli(ácido siríntrico).
- O poli(éter isobutil vinílico) foi produzido com sucesso por polimerização catiônica ( $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). O polímero obtido é muito viscoso com peso molecular elevado ( $M_w = 20400$  Da). A degradação térmica do poli(éter isobutil vinílico) foi completa e ocorreu em várias gamas de temperatura.
- O poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] foi preparado com êxito por copolimerização catiônica ( $\text{SnCl}_4$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) com diferentes proporções 20:80 (v/v), 50:50 (v/v) e 80:20 (v/v). Os copolímeros obtidos são muito viscosos com peso molecular baixo ( $M_w = 2000$ -4000 Da). A composição química dos copolímeros foi calculada com base nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e mostram que a copolimerização foi eficiente. A degradação térmica do poli[(3,4-dimetoxiestireno)-*ran*-(éter isobutil vinílico)] foi quase completa e ocorreu em várias zonas de temperatura. A desmetilação dos grupos metoxilos ( $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) dos

### Conclusões

copolímeros não foi bem sucedida devido à clivagem da ligação éter com o grupo metilo (3,4-dimetoxiestireno) e com o grupo isobutilo (éter isobutil vinílico).

*O trabalho desenvolvido contribuiu para um melhor conhecimento da composição química e da estrutura dos lenhosulfonatos obtidos a partir do licor de cozimento ao sulfito ácido da madeira do Eucalyptus globulus. Assim como, para confirmar a eficiência da despolimerização oxidativa dos lenhosulfonatos em meio alcalino para a produção, principalmente, de aldeídos aromáticos. E, ainda para complementar a informação disponível na literatura sobre a síntese e a caracterização estrutural e térmica de materiais poliméricos obtidos a partir de compostos modelo dos produtos de oxidação dos lenhosulfonatos.*

## **V. BIBLIOGRAFIA**

---









### Bibliografia

1. Neto, C.P., Evtuguin, D.V., Pinto, P.C., Silvestre, A.J.D. e Freire, C.S.R. (2005) Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento. *Pasta e papel*, 7, 32-42.
2. Grupo Portucel Soporcel, disponível em <http://www.portucelsoporcel.com>, acedido em 2010.
3. Sjöström, E. (1981) «Extractives» em *Wood chemistry, fundamentals and applications*. Academic Press, New York, pp. 83-97.
4. Graça, J. Composição química da madeira de Eucalipto (*Eucalyptus globulus*). Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, disponível em [http://www.isa.utl.pt/def/files/File/disciplinas/tpf/PF\\_Mod2\\_QuimicaEucalipto.pdf](http://www.isa.utl.pt/def/files/File/disciplinas/tpf/PF_Mod2_QuimicaEucalipto.pdf), acedido em 2008.
5. Rowell, R.M. (1984) «Penetration and reactivity of cell wall components» em *The chemistry of solid wood*. M.J. Comstock (ed), American Chemical Society, Washington, ACS, 207, pp. 175-210.
6. Whistler, R.L. e Chen, C.C. (1991) «Hemicelluloses» em *Wood structure and composition*. M. Lewin e I.S. Golstein (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 287-320.
7. Pereira, H., Graça, J. e Rodrigues, J.C. (2003) «Wood chemistry in relation to quality» em *Wood quality and its biological basis*. J.R. Barnett e G. Jeronimidis (eds), Blackwell Publishing, Oxford, pp. 53-86.
8. Miranda, I. e Pereira, H. (2002) The variation of chemical composition and pulping yield with age and growth factors in young *Eucalyptus globulus*. *Wood and Fiber Science*, 54 (1), 140-145.
9. Pereira, H. e Sardinha, R. (1984) Chemical composition of *Eucalyptus globulus* Lab. *Appita*, 37 (8), 661-664.
10. Pereira, H. (1988) Variability in the chemical composition of plantation eucalyptus (*Eucalyptus globulus*). *Wood and Fiber Science*, 20 (1), 82-90.
11. Queiroz, M.G. (1973) L'Eucalyptus dans les pâtes au sulfate. *Papier Carton Cell.*, Jan/Fev, 48-52.
12. Sjöström, E., Westermarck, U. (1999) «Chemical composition of wood and pulp: basic constituents and their distribution» em *Analytical Methods Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*. E. Sjöström e R. Alén (eds), Springer Series in Wood Science (T.E. Timmel), New York, pp. 1-19.
13. Colodette, J.L., Mokfienski, A., Gomide, J.L., Oliveira, R.C. (2004) Relative importance of wood density and carbohydrate content on pulping yield and product

### Bibliografia

quality. International Papermaking & Environmental Conference (Proceedings Book A), Tianjin P.R., May 12-14, Proceedings Book A, pp. 71-80.

14. Patt, R., Kordsachia, O. e Fehr, J. (2006) European hardwoods versus *Eucalyptus globulus* as a raw material for pulping. Wood Science and Technology, 40 (1), 39-48.

15. Fengel, D. e Wegener, G. (1984) «Cellulose» em Wood, chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, New York, pp. 66-105.

16. Krässig, H.A. (1993) «The Fiber structure» em Cellulose. Structure, accessibility and reactivity. Gordon and Breach Science Publishers, Polymer Monographs Vol. 11, Yverdon, pp. 6-41.

17. Parham, R.A. (1983) «Ultrastructure and chemistry» em Pulp and paper manufactures, Vol. 1: Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping. M.J. Kocurek e F. Stevens (eds.), Canadian Pulp and Paper Association, pp. 35-45.

18. Sjöström, E. (1993) «Wood polysaccharides» em Wood chemistry, fundamentals and applications. Academic Press, New York, pp. 51-70.

19. Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. e Wagenknecht, W. (1998) «General considerations on structure and reactivity of cellulose» em Comprehensive Cellulose Chemistry, Functionalization of Cellulose. Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim.

20. Neto, C.P. e Evtuguin, D. (2004) «Componentes macromoleculares da madeira: Composição, estrutura e comportamento durante os processos de produção de pasta de papel» em Química de polímeros. J.S.S. Melo, M.J. Moreno, H.D. Burrows e M.H. Gil (eds.), Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, pp. 545-569.

21. Fengel, D. e Wegener, G. (1984) «Distribution of the components within the wood cell wall» em Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, New York, pp. 227-239.

22. Pereira, J.C.D., Sturion, J.A., Higa, A.R., Higa, R.C.V. e Shimizu, J.Y. (2000) Características da madeira de algumas espécies Eucalipto plantadas no Brasil. Embrapa florestas, Colombo.

23. Biermann, C.J. (1996) «Wood and fiber fundamentals» em Handbook of pulping and papermaking. Academic Press, San Diego, pp. 13-54.

24. Smook, G.A. (1992) «Introduction» em Handbook for pulp & paper pechnologists. Angus Wilde Publications, Vancouver, pp. 1-9.

25. Klock, U., de Muñiz, G.I.B., Hernandez, J.A. e Andrade, A.S. (2005) Química da madeira. Texto de apoio, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, disponível em <http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/quimicadamadeira.pdf>.

### Bibliografia

26. Fengel, D. e Wegener, G. (1984) «Polyoses (hemicelluloses)» em Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, New York, pp. 106-131.
27. McGinnis, G.D. e Shafizadeh, F. (1980) «Cellulose and hemicellulose» em Pulp and paper chemistry and chemical technology. J.P. Casey (ed), John Wiley & Sons, New York, pp. 1-38.
28. Sjöström, E. (1993) «Lignin» em Wood chemistry, fundamentals and applications. Academic Press, New York, pp. 71-89.
29. Fengel, D. e Wegener, G. (1984) «Lignin» em Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, New York, pp. 132-181.
30. Adler, E. (1977) Lignin chemistry-past, present, future. Wood Science and Technology. 11 (3), 169-218.
31. Glasser, W.G. (1980) «Lignin» em Pulp and paper chemistry and chemical technology. J.P. Casey (ed.), John Wiley & Sons, New York, pp. 39-111.
32. Brunow, G, Lundquist, K e Gellerstedt, G. (1999) «Lignin» em Analytical methods in wood chemistry pulping and papermaking. E. Sjöström e R. Alén (eds.), Springer Series in Wood Science (T.E. Timmel), New York, pp. 77-124.
33. Chen, C.-L. (1991) «Lignins: Occurrence in woody tissues, isolation, reactions, and structure» em Wood structure and composition. M. Lewis e I.S. Goldstein, (eds.), Marcel Dekker, Inc, New York, pp. 183-261.
34. Gellerstedt, G. (1996) «Chemical structure of pulp components», em Pulp bleaching—Principles and practice. C.W. Dence e D.W. Reeve (eds.), Tappi Press, Atlanta, pp. 91-111.
35. Pinto, P.C., Evtuguin, D.V. e Neto, C.P. (2005) Effect of structural features of wood biopolymers on hardwood pulping and bleaching performance. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44 (26), 9777-9784.
36. Hibberd, A.I., Wearne, R.H. e Wallis, A.F.A (1999) Effect of variation in the aromatic units of lignin in plantation Eucalypt woods on pulping quality. 53<sup>rd</sup> Appita Annual Conference, Rotorua, 1999, Vol. 1 e 2, pp. 781-785.
37. Xie, Y., Wu, H., Zheng, Z. e Lai, Y. (2000) Effect of wood age on the pulping characteristics and chemical composition of *Eucalyptus globulus*. Chemistry and Industry of Forest Products, 20: 21-26.
38. Xie, Y. M. (2004) Difference of condensed lignin structures in Eucalyptus species. Nordic Pulp and Paper Journal, 19 (1), 18-21.
39. Mahajan, S., Madan, R.N. e Nand, J. (1985) Studies on the chemistry of lignin of *Eucalyptus globulus*. Journal Indian Pulp Paper, October-November, 32, 17-20.

### Bibliografia

40. Bist, V. e Bhandart, K.S. (1986) Physicochemical properties of brauns and soda lignins from *Eucalyptus globulus*. *Holzforschung Holzverwert*, 38 (3), 66-69.
41. Evtuguin, D.V., Neto, C.P., Silva, A.M.S., Domingues, P.M., Amado, F.M.L., Robert, D. e Faix, O. (2001) Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation *Eucalyptus globulus*. *Wood. Journal Agricultural and Food Chemistry*, 49 (9), 4252-4261.
42. Miranda, I. e Pereira, H. (2001) Provenance effect on wood chemical composition and pulp yield for *Eucalyptus globulus* Labill. *Appita Journal*, 54 (4), 347-351.
43. Miranda, I. e Pereira, H. (2002) Variation of pulpwood quality with provenances and site in *Eucalyptus globulus* Labill. *Annals of Forest Science*, 59 (3), 283-291.
44. Hillis, W.E. (1991) Eucalypts: Chemistry, uses. *Appita Journal*, 44 (4), 239-244.
45. Zavarin, E. e Cool, L. (1991) «Extraneous materials from wood», em *Wood structure and composition*. M. Lewis e I.S. Goldstein (eds), Marcel Dekker, Inc, New York, pp. 321-407.
46. Harborne, J.B. (1989) «Flavonoids» em *Natural products of woody plants I-Chemicals extraneous to lignicellulosic cell wall*. J.W. Rowe (ed.), Springer Verlag, Berlin, pp. 533-569.
47. Gottlieb, O.R. e Yoshida, M. (1989) «Lignans» em *Natural products of woody plants I-Chemicals extraneous to lignicellulosic cell wall*. J.W. Rowe (ed.), Springer Verlag, Berlin, pp. 439-511.
48. Norin, T. (1989) «Stilbenes, conioids, and other polyaryl natural products», em *Natural products of woody plants I-Chemicals extraneous to lignicellulosic cell wall*. J.W. Rowe (ed.), Springer, Verlag, Berlin, pp. 512-533.
49. Dev, S. (1989) «Terpenoids», em *Natural products of woody plants I-Chemicals extraneous to lignicellulosic cell wall*. J.W. Rowe (ed.), Springer Verlag, Berlin, 691-807.
50. Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. e Wagenknecht, Y. (1998) «Comprehensive cellulose chemistry» em *Fundamentals and analytical methods*. Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim.
51. Biermann, C.J. (1996) «Pulping fundamentals» em *Handbook of pulping and papermaking*. Academic Press, San Diego, pp. 55-100.
52. McGovern, J.N., Daniell, W.F., Kurdin, J.A., Marteny, W.W., Bryce, J.R.G., Misra, D.K., Felton, A.J. e Dixon, H.P. (1980) «Pulping» em *Pulp and paper chemistry and chemical technology*. J.P. Casey (ed.), John Wiley & Sons, New York, pp. 161-631.
53. Sjöström, E. (1993) «Wood pulping» em *Wood chemistry, fundamentals and applications*. Academic Press, New York, pp. 114-164.

### *Bibliografia*

54. Smook, G. (1992) «Overview of pulping methodology» em Handbook for pulp & paper technologists. Angus Wilde Publications, Vancouver, pp. 38-44.
55. Glasser, W.G., Kelley, S.S. (1987) Encyclopedia of polymer science and engineering. H.F. Mark, N.M. Bikales, L.G. Overherger e G. Menges (eds.), Wiley, New York, pp. 795-850.
56. Ingruber, O.V., Kocurek, M.J. e Wong, A.W. (1985) «Sulfite science and technology» em Pulp and paper manufacture. Tappi Press, Atlanta.
57. Sixta, H., Potthast, A. e Krottschek, A.W. (2006) «Chemical pulping process» em Handbook of pulp, H. Sixta (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 109-510.
58. Lora, J. (2008) «Industrial commercial lignins: sources, properties and applications» em Monomers, polymers and composites from renewable resources. M.N. Belgacem e A. Gandini (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp. 225-241.
59. Smook, G. (1992) «Sulfite pulping» em Handbook for pulp & paper technologists. Angus Wilde Publications, Vancouver, pp. 66-74.
60. Philipp, P. e D'Almeida, M.L.O. (1988) «Tecnologia de fabricação de pasta celulósica» em Celulose e Papel. Escola Senai, S. Paulo, pp. 55-58.
61. Roberts, J.C., (1996) The chemistry of paper. Royal Society of Chemistry, London.
62. Northey, R.A. (1992) «Low-cost uses of lignin» em Materials and chemicals from biomass. American Chemical Society, Washington, ACS 476.
63. Bjørsvik, H.-R. e Liguori, L. (2002) Organic processes to pharmaceutical chemicals based on fine chemicals from lignosulfonates. Organic Process Research and Development, 6, 279-290.
64. Glasser, W.G. (1981) Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies. Forest Products Journal, 31 (3), 24-29.
65. Freudenberg, K., Maercker, G.E e Nimz, H. (1964) Die polymerization des coniferylalkohols durch saure. Chemische Berichte-recueil, 97 (3), 903-908.
66. Sjöström, E., Haglund, P. e Janson, J. (1962) Changes in cooking liquor composition during sulphite pulping. Svensk Papperstidning, 65, 855-869.
67. Gellerstedt, G. (2001) «Pulping chemistry» em Wood and cellulosic chemistry. D. Hon e N.-S. Shiraishi (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 859-905.
68. Gratzl, J.S. e Chen, C.-L. (2000) «Chemistry of pulping: lignin reactions» em Lignin: historical, biological, and materials perspectives. W.G. Glasser, R.A. Northey e T.P. Schultz (eds.), American Chemical Society, Washington, ACS, 742, pp. 392-421.

### *Bibliografia*

69. Lin, S.Y., Lin, I.S. (1990) «Lignin» em Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 305-315.
70. Krotscheck, A.W. e Sixta, H. (2006) «Recovery» em Handbook of pulp. H. Sixta (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 967-996.
71. Gargulak, J.D. e Lebo, S.E. (2000) «Commercial use of lignin-based materials» em Lignin: historical, biological, and materials perspectives. W.G. Glasser, R.A. Northey e T.P. Schultz (eds.), American Chemical Society, Washington, ACS, 742, pp. 304-320.
72. Lin, S.Y. e Lebo, S.E. (1995) «Lignin» em Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. J.I. Kroschwitz e M. Howe-Grant (eds.), Wiley-Interscience Publications, John Wiley & Sons, New York, pp. 268-289.
73. Fredheim, G.E., Braaten, S.M. e Christensen, B.E. (2003) Comparison of molecular weight and molecular weight distributions of softwood and hardwood lignosulfonates. Journal of Wood Chemistry and Technology, 23 (2), pp. 197-215.
74. Goring, D.A.I. (1971) «Polymer properties of lignin and lignin derivatives» em Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, pp. 695-768.
75. Hoyt, C.H. e Goheen, D.W. (1971) «Polymeric products» em Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, pp. 833-865.
76. Garcia, H.F., Martín, J.F. e Rodríguez, J.J. (1984) Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química. Ingeniería Química, Octubre, pp. 249-254.
77. Sjöström, E. (1993) «Wood-Based Chemicals and Pulp By-Products» em Wood chemistry, fundamentals and applications. Academic Press, New York, pp. 225-248.
78. Goheen, D.W. (1971) «Low molecular weight chemicals» em Lignins: occurrence, formation, structure and reaction. K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, pp. 797-831.
79. Holladay, J.E.; White, J.F., Bozell, J.J. e Johnson, D. Top value-added chemicals from biomass, Vol. II-results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. Relatório preparado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos sob contracto DE-AC05-76RL01830, Outubro de 2007.
80. Glasser, W.G. e Sarkanen, S. (1989) Lignin: properties and materials. W.G. Glasser e S. Sarkanen (eds), American Chemical Society, Washington, ACS 397.
81. Road Dust Control, disponível em <http://www.roaddustcontrol.ca>, acessado em 2010.
82. Northern Michigan Dust Control, disponível em <http://nmdustcontrol.com>, acessado em 2010.

### *Bibliografia*

83. Ringena, O. Saake, B. e Lehnen, R. (2005) Isolation and fractionation of lignosulfonates by amine extraction and ultrafiltration: A comparative study. *Holzforschung*, 59 (4), 405-412.
84. Quimby, G.R. e Goldschmid, O. (1966) Fractionation and relative molecular weight measurements of quaternary ammonium salts of lignin sulfonates. *Tappi*, 49 (12), 562.
85. Sato, L. (1943), *Science (Japan)*, 13, 403.
86. Croon, I. e Swan, B. (1963) A study of the lignin chromophoric groups in semi-technical spruce bisulfite pulps. *Svensk Papperstidning*, 66 (20), 812-821.
87. Felicetta, V.F. e McCarthy, J.L. (1957) *Tappi*, 40, 851.
88. Benko, J. (1961), *Tappi*, 44 (11), 771.
89. Schneider, H. Mikule J. (1975) Recovery of sugar from beet molasses by the P & L exclusion process. *International Sugar Journal*, 77, 259-264.
90. DuBey, G.A., McElhinney, T.R. e Wiley, A.J. (1965) Electrodialysis, operation for recovery of spent values from sulfite liquors. *Tappi*, 48 (2) 95-98.
91. Dean, W.Q. e Goring, D.A.I. (1964), *Tappi*, 47 (1), 16.
92. Markham, A.E., Peniston, Q.P. e McCarthy, J.L. (1949) Lignin. 3. Fractional precipitation of barium lignin sulfonates from water by ethanol. *Journal of the American Chemical Society*, 71 (11), 3599-3601.
93. Sjöström, E. e Haglund, P. (1964) Spectrophotometric determination of lignin during sulphite pulping. *Tappi*, 47: 286-291.
94. Gardon, J.L. e Mason, S.G. (1955) Physicochemical studies of ligninsulphonates. 1. Preparation and properties of fractionated samples. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne Dde Chimie*, 33 (10), 1477-1490.
95. Harris, E. E e Hogan, D. (1957) Isolation and fractionation-Lignosulfonates in sulfite spent liquors. *Industrial Engineering Chemistry*, 49 (9), 1393-1393.
96. Kojima, Y., Hayashi, A., Higashitsuji, K. e Tachi, I. (1961), *Japan Tappi*, 15, 607.
97. Chakrabarty, K., Krishna, K.V., Saha, P. e Ghoshal, A.K.J. (2009) Extraction and Recovery of Lignosulfonate from its Aqueous Solution using Bulk Liquid Membrane. *Journal of Membrane Science*, 330 (1-2), 135-144.
98. Chakrabarty, K., Saha, P. e Ghoshal, A.K. (2009) Separation of lignosulfonate from its aqueous solution using supported liquid membrane. *Journal of Membrane Science*, 340 (1-2), 84-91.



### **Bibliografia**

99. Chakrabarty, K., Saha, P. e Ghoshal, A.K. (2010) Simultaneous separation of mercury and lignosulfonate from aqueous solution using supported liquid membrane. *Journal of Membrane Science*, 346 (1), 37-44.
100. Gandini, A. (2008) Polymers from renewable resources: A challenge for the future of macromolecular materials. *Macromolecules*, 41 (24), 9491-9504.
101. Campbell, C.J. e Laherrère, J.H. (1998) Preventing the next oil crunch - The end of cheap oil. *Scientific American*, Março 278 (3), 77-83.
102. Cortez, L.A.B. e Lora, E.S. (1997) Tecnologia de conversão de biomassa. Universidade do Amazonas EFEI, Manaus.
103. Graziani M. e Fornasiero, P. (2007) Renewable resources and renewable energy: A global challenge. CRC Press Taylor & Francis Group LLC, Boca Raton.
104. Bozell, J.J. e Patel, M.K. (2006) Feedstocks for the future. Renewables for the production of chemicals and materials. J.J. Bozell e M.K. Patel (Eds), Oxford University Press, Washington, ACS 921.
105. Gallezot, P. (2007) Process options for converting renewable feedstocks to bioproducts. *Green Chemistry*, 9 (4), 295-302.
106. Kamm, B., Kamm, M., Gruber, P.R. e Kromus, S. (2006) «Biorefinery systems-An overview» em *Biorefineries - Industrial processes and products: Status quo and future directions*. B. Kamm, P.R. Gruber e M. Kamm (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 3-40.
107. Gandini, A. e Belgacem, M.N. (2008) «Lignins as Components of Macromolecular Materials» em *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. M.N. Belgacem e A. Gandini (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp. 243-271.
108. Gandini, A. e Belgacem, M.N. (2008) «Partial or total oxypropylation of natural polymers and the use of the ensuing materials as composites or polyol macromonomers» em *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. M.N. Belgacem e A. Gandini (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp 273-288.
109. Cateto, C.A., Barreiro, M.F., Rodrigues, A.E. e Belgacem, M.N. (2009) Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (5), 2583-2589.
110. Hu, T.Q. (2002) Chemical modification, properties and usage of lignin. T.Q. Hu (ed), Kluwer Academic Press, New York.
111. Ebewele, R.O. (2000) «Polymerization mechanisms» em *Polymer science and technology*. J.R. Fried (ed), CRC Press LLC, New York, pp. 25-57.

### **Bibliografia**

112. Cowie, J.M.G. e Arrighi, V. (2008) «Free radical addition polymerization» em *Polymers: chemistry & physics of modern material*. CRC Press Taylor & Francis Group, New York, pp. 52-82.
113. Cowie, J.M.G. e Arrighi, V. (2008) «Ionic polymerization» em *Polymers: chemistry & physics of modern material*. CRC Press Taylor & Francis Group, New York, pp. 83-103.
114. Young, R.J. e Lovell, P.A. (1991) «Synthesis» em *Introduction to polymers*. Chapman & Hall, London, pp. 15-137.
115. Odian, G. (2004) «Radical chain polymerization» em *Principles of polymerization*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 198-349.
116. Odian, G. (2004) «Ionic chain Polymerization» em *Principles of polymerization*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 372-463.
117. Biermann, C.J. (1996) «Polymer chemistry fundamentals» em *Handbook of pulping and papermaking*. Academic Press, San Diego, 1996, pp. 395-402.
118. Sorenson, W.R., Sweeny, F. e Campbell, T.D. (2001) «Polymerization and characterization of polymers» em *Preparative methods of polymer chemistry*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 1-11.
119. Odian, G. (2004) «Step polymerization» em *Principles of polymerization*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 39-197.
120. He, Z., Whale, E.A. e Davis, F. (2004) «Step-growth polymerization-basics and development of new materials» em *Polymer chemistry: A practical approach*. F. J. Davis (ed.), Oxford University Press, New York, pp. 126-144.
121. Sorenson, W.R., Sweeny, F. e Campbell, T.D. (2001) «Addition polymerization» em *Preparative methods of polymer chemistry*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 235-351.
122. Odian, G. (2004) «Emulsion polymerization» em *Principles of polymerization*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 350-371.
123. Ebewele, R.O. (2000) «Polymer reaction engineering» em *Polymer science and technology*. R. Fried (ed), CRC Press LLC, New York, pp. 249-280.
124. Gooch, J.W. (2007) *Encyclopedia dictionary of polymers*. J.W. Gooch (ed), Springer, Atlanta.
125. Villar, J.C., Caperos, A. e García-Ochoa, F. (2001) Oxidation of hardwood Kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant. *Wood Science and Technology*, 35 (3), 245-255.

### Bibliografia

126. Carey, F.A. (2008) «Aldehydes and ketones: nucleophilic addition to the carbonyl group» em Organic chemistry. McGraw-Hill International Edition, New York, pp. 700-751.
127. Morrison, R. e Boyd, R. (1996) «Carbaniões I: condensação aldólica e de claisen» em Química orgânica. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pp. 897-921.
128. Nuyken, O. (2005) «Polystyrenes and other aromatic poly(vinyl compounds)» em Handbook of polymer synthesis. H. R. Kricheldorf, O. Nuyken, O. e G. Swift (eds.), Marcel Dekker, Inc, New York.
129. Okamura, S., Kanoh, N., e Higashimura, T. (1961) Rate constant of propagation reaction in stationary state of cationic polymerizaion. 1. A tentative method for determination of rate constant of propagation reaction-(polymerization of *p*-methoxystyrene catalyzed by iodine). Makromolekulare Chemie, 47 (1), 19-34.
130. Imanishi, Y., Matsushita, S., Higashimura, T., e Okamura, S. (1964) Cationic polymerization of *ortho*- and *para*-methoxystyrene. Makromolekulare Chemie, 70, 68-93
131. Yuhi, H., Okamoto, Y., Kuwae, Y., e Hatada, K. (1969) Stereospecific polymerization of *o*-methoxystyrene by anionic initiators. Journal of Polymer Science Part A1: Polymer Chemistry, 7, 1933-1946.
132. Higashimura, T., Takeda, T., Sawamoto, M., e Urya, T. (1978) Studies on propagating in cationic polymerization of styrene derivatives by acetyl perchlorate or iodine. 4. Common-ion salt effect on plymerization rate and steric structure of polymer obtained by acetyl perchlorate. Journal of Polymer Science, 16 (2), 503-510.
133. Kawamura, T., Uryu, T., e Matsuzaki, K. (1982) Stereoregularity of polystyrene derivatives. 1. Poly(methylstyrene)s and poly(methoxystyrene)s obtained with ziegler catalyst, or cationic catalyst, or radical initiators. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics, 183 (1), 125-141.
134. Gong, M.S. e Hall, H.K., Jr. (1986) Trialksilyl triflates, novel initiators for cationic polymerization, Macromolecules, 19 (12), 3011-3012.
135. Hall, H.K., Jr., e Atsumi, M. (1988) Carbocationic polymerization of electron-rich olefins by a carbon bronsted acid. Polymer Bulletin, 19 (4), 319-323.
136. Shohi, H., Sawamoto, M., e Higashimura, T. (1992) End-functionalized polymers of *p*-alkoxystyrenes by living cationic polymerization. 1. *p*-Methoxystyrene. Macromolecules, 25 (1), 53-57.
137. Sawamoto, M. e Higashimura, T. (1992) Living cationic polymerization of vinyl ethers and styrene derivatives-design of initiating systems based on added salts with halogen anions. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, 60, 47-56.

### Bibliografia

138. Satoh, K., Kamigaito, M. e Sawamoto, M. (1999) Controlled cationic polymerization of *p*-methoxystyrene in aqueous media with Yb(OTf)(3). *Macromolecules*, 32 (12), 3827-3832.
139. Coote, M.L. e Davis, T.P. (1999) Propagation kinetics of *para*-substituted styrenes: A test of the applicability of the Hammett relationship to free-radical polymerization. *Macromolecules*, 32 (13), 4290-4298.
140. Satoh, K., Kamigaito, M. e Sawamoto, M. (2000) Sulfonic acids as water-soluble initiators for cationic polymerization in aqueous media with Yb(OTf)(3). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38 (15), 2728-2733.
141. Satoh, K., Kamigaito, M. e Sawamoto, M. (2000) Direct synthesis of amphiphilic random and block copolymers of *p*-hydroxystyrene and *p*-methoxystyrene via living cationic polymerization with BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>/ROH systems. *Macromolecules*, 33 (16), 5830-5835.
142. Goethals, E.J. e Prez, F.D. (2007) Carbocationic polymerizations. *Progress in Polymer Science*, 32 (2), 220-246.
143. Kolishetti, N. e Faust, R. (2008) Relative reactivities of isobutylene, styrene, and ring-substituted styrenes in cationic polymerizations. *Macromolecules*, 41 (11), 3842-3851.
144. Rabagliati, F.M., Pérez, M.A., Cancino, R.A., Rodríguez, F.J. e Caro, C.J. (2003) Homo- and copolymerization of styrene using combined diphenylzinc-additive systems. *Macromolecular Symposia*, 195, 81-88.
145. Rabagliati, F.M., Mardones, G.V., Muñoz, H.E. e Rodríguez, F.J. (2008) Styrene/substituted styrene copolymerization by Ph<sub>2</sub>Zn-metalocene-MAO systems: Homo- and copolymerization of *p*-methoxystyrene with styrene. *Polymer International*, 57 (5), 744-749.
146. Rooney, J.M. (1983) Cationic polymerization of 3,4-dimethoxystyrene by trityl hexachloroantimonate. *Polymer Bulletin*, 10 (9-10), 414-418.
147. Daly, W.H. e Moulay, S. (1986) Synthesis of poly(vinylcatechols). *Journal of Polymer Science-Polymer Symposia*, 74, 227-242.
148. Schmidt-Naake, G. e Stenzel, M. (1998) A Study of the living free-radical polymerization using differential scanning calorimetry. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 254, 55-60.
149. Gravert, D.J., Datta, A. Wentworth, P. et al. (1998) Soluble supports tailored for organic synthesis: Parallel polymer synthesis via sequential normal/living free radical processes. *Journal of the American Chemical Society*, 120 (37), 9481-9495.

### Bibliografia

150. Nair, V., Sheeba, V., Panicker, S.B., George, T.G., Rajan, R., Balagopal, L., Vairamanib, M. e Prabhakarb, S. (2000) Cerium(IV) ammonium nitrate induced dimerization of methoxystyrenes. *Tetrahedron*, 56 (16), 2461-2467.
151. Westwood, G., Horton, T.N. e Wilker, J.J. (2007) Simplified polymer mimics of cross-linking adhesive proteins. *Macromolecules*, 40 (11), 3960-3964.
152. Bernard, J., Branger, C., Beurroies, I., Denoyel, R., Blanc, S. e Margaillan, A. (2010) Synthesis of a poly(vinylcatechol-co-divinylbenzene) resin and accessibility to catechol units. *Polymer*, 51 (812), 2472-2478.
153. Carey, F.A. (2008) «Reactions of arenes: electrophilic aromatic substitution» em *Organic chemistry*. McGraw-Hill International Edition, New York, pp. 470-515.
154. Sorenson, W.R., Sweeny, F. e Campbell, T.D. (2001) «Polyesters, polycarbonates, and polyurethane» em *Preparative methods of polymer chemistry*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 103-136.
155. Rosato, D.V., Rosato, D.V. e Rosato, M.V. (2004) *Plastic product material & process selection handbook*. Elsevier Science, Oxford.
156. Rebelo, C.A.C.C. (1987) Caracterização do comportamento à fractura de resinas poliéster insaturadas. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
157. Leopold, B. (1952) Studies on lignin 3. Oxidation of wood from picea-abies (L) karst (norway spruce) with nitrobenzene and alkali. *Acta Chemica Scandinavica*, 6 (1), 38-48.
158. Blumstein, A. (1978) *Liquid Crystalline Order in Polymers*. Academic Press, New York.
159. Cassidy, P.E. (1980) *Thermally stable polymers, syntheses and properties*. Marcel Dekker, Inc, New York.
160. Seymour, R.B. e Kirshenbaum, G.S. (1986) High performance polymers: Their origin and development. G.S. Kirshenbaum (ed), *Proceedings of an American Chemical Society Symposium*, Elsevier Science, New York.
161. Iqbal, M., Norder, B., Mendes, E. e Dingemans, T.J. (2009) All-aromatic liquid crystalline thermosets with high glass transition temperatures. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47 (5), 1368–1380.
162. Durairaj, R.B. (2005) «Resorcinol based polymers» em *Resorcinol: Chemistry, technology and applications*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 341-526.
163. Bourne, E.J., Stacey, M., Tatlow, J.C. e Tedder, J.M. (1949) Studies on trifluoroacetic acid. Part I. Trifluoroacetic anhydride as a promoter of ester formation between hydroxy-compounds and carboxylic acids. *Journal of the Chemical Society*, 2976-2979.

### Bibliografia

164. Gilkey, R. e Caldwell, J.R. (1959) Polyesters of hydroxybenzoic acids. *Journal of Polymer Science*, 2, 198-202.
165. Kametani, T. e Fukumoto, K. (1960) The formation of polymer from *p*-hydroxy- or *p*-benzyloxybenzoic acid and the character of thionyl chloride. *Yakugaku Zasshi*, 80 (9), 1188-1192.
166. Economy, J., Nowak, B.E. e Cottis, S.G. (1970) A tractable, high temperature *p*-oxybenzoyl polymer. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, FEB, 54-&.
167. Economy, J., Storm, R.S., Matkovick, V.I., Cottis, S.G. e Novak, B.E. (1976) Synthesis and structure of the *p*-hydroxybenzoic acid polymer. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 14 (9), 2207-2224.
168. Higashi, F., Kokubo, N. e Goto, M. (1980) Synthesis of wholly aromatic polyesters by the direct polycondensation reaction of hydroxybenzoic acids with trivalent phosphorus compounds. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 18 (9), 2879-2882.
169. Higashi, F., Kubota, K., Sekizuka, M. e Goto, M. (1980) Direct synthesis of polyphenyl esters by using hexachlorocyclotriphosphatriazene as condensing agent. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 18 (5), 385-388.
170. Elias, H.G. e Warner, R.J. (1981) Polyesters by thionyl chloride activated polycondensation. *Macromolecular Chemistry and Physics-Makromolekulare Chemie*, 182 (2), 681-686.
171. Higashi, F., Kubota, K., Sekizuka, M., (1980) Preparation of aromatic polyesters using poly(ethyl phosphate) and imidazole. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 1 (7), 457-460.
172. Higashi, F., Kubota, K., Sekizuka, M. e Higashi, M. (1981) Aromatic polyesters obtained directly from hydroxybenzoic acids by hexachlorocyclotriphosphatriazene (PNC) in pyridine. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 19 (11), 2681-2687.
173. Higashi, F., Ito, Y. e Kubota, K. (1981) Preparation of aromatic copolyesters from hydroxycinnamic acids and hydroxybenzoic acids. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 2 (1), 29-33.
174. Nagata, M. (2000) Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of copolyesters of 3-(4-hydroxyphenyl) propionic acid and *p*-hydroxybenzoic acid, vanilic acid, or syringic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (14), 2474-2481.
175. van der Vegt, A.K. (2002) «Glassy state and glass-rubber transition» em Polymers to plastics. DUP Blue Print, Delft, pp. 52-64.

### **Bibliografia**

176. Fan, J., Jiang, H.L., Chen, D. e Zhu, K.J. (2006) The effect of substitution levels on the luminescent and degradation properties of fluorescent poly(ester-anhydride)s. *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2), 1214–1221.
177. Nuyken, O., Braun, H. e Crivello, J. (2005) «Poly(vinyl ether)s, poly(vinyl ester)s, and poly(vinyl halogenide)s» em *Handbook of polymer synthesis*. H.R. Kricheldorf, O. Nuyken e G. Swift (eds.), Marcel Dekker, Inc, New York.
178. Whelan, T. (1994) *Polymer technology dictionary*. Chapman & Hall, London.
179. Schröder, G. (2001) «Poly(vinyl ethers)» em *Industrial polymers handbook: products, processes, applications*. E.S. Wilks (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 923-930.
180. Bortnik, N.M. e Melamed, S. (1956) US 2734890.
181. Nelson, J.F., Banes, F.W. e Fitzgerald, W.P. (1961) US 2967203.
182. Higashimura, T. e Sawamoto, M. (1989) «Carbocationic polymerization: Vinyl ethers» em *Comprehensive polymer science: The synthesis, characterization, reactions & applications of polymers*. G. Allen, J.C. Bevington, G.C. Eastmond, S.R. Ledwith, S. Russoe P. Sigwalt (eds.), Pergamon Press, Oxford, pp. 673-696.
183. Warson, H. Fundamentals of polymer chemistry, disponível em [http://media.wiley.com/product\\_data/excerpt/80/04719526/0471952680.pdf](http://media.wiley.com/product_data/excerpt/80/04719526/0471952680.pdf), acedido em 2010.
184. Login, R.B. e Sybron Chemicals Inc. (1995) «Vinyl ether monomers and polymers» em *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. J.I. Kroschwitz e M. Howe-Grant (eds.), Wiley-Interscience Publications, John Wiley & Sons, New York, pp. 1053-1070.
185. Miyamoto, M., Sawamoto, M. e Higashimura, T. (1984) Living polymerization of isobutyl vinyl ether with the hydrogen iodide/iodine initiating system. *Macromolecules*, 17 (3), 265-268.
186. Higashimura, T., Miyamoto, M. e Sawamoto, M. (1985) Mechanism of living polymerization of vinyl ethers by the hydrogen iodide/iodine initiating system. *Macromolecules*, 18 (4), 611-616.
187. Kojima, K., Sawamoto, M. e Higashimura, T. (1989) Living cationic polymerization by electrophile/lewis acid initiating systems. 3. Living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether by hydrogen iodide lewis acid initiating systems - Effects of Lewis acid activators and polymerization kinetics. *Macromolecules*, 22 (4), 1552-1557.
188. Cho, C.H., Feit, B.A. e Webster, O.W. 1990) Cationic polymerization of isobutyl vinyl ether - Livingness enhancement by dialkyl sulfides. *Macromolecules*, 23 (7), 1918-1923.

### Bibliografia

189. Nuyken, O., Kroener, H. (1990) Living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether. 1. Initiation by hydrogen iodide/tetraalkylammonium salts. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 191 (1), 1-16.
190. Kamigaito, M., Sawamoto, M. e Higashimura, T. (1991) Living cationic polymerization of vinyl ethers by electrophile lewis acid initiating systems. 7. Living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether by trimethylsilyl halide zinc halide initiating systems in the presence of *p*-methoxybenzaldehyde - Effects of halide anions and zinc halides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 9 (13), 1909-1915.
191. Lubnin, A.V. e Kennedy J.P. (1992) A new iodine-free initiating system for the living polymerization of isobutyl vinyl ether. *Polymer Bulletin*, 29 (1-2), 9-13.
192. Cramail, H., Deffieux, A. e Nuyken, O. (1993) Polymerization of isobutyl vinyl ether in the presence of mixed  $\alpha$ -chloro iodo and  $\alpha$ -iodo ethers with tetrabutylammonium perchlorate. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communication*, 14 (11), 17-27.
193. Kamigaito, M., Sawamoto, M. e Higashimura, T. (1993) Living cationic polymerization of vinyl ethers by electrophile lewis-acid initiating systems. 12. Phosphoric and phosphinic acids zinc chloride initiating systems for isobutyl vinyl ether. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31 (12), 2987-2994.
194. Yonezumi, M., Takaku, R., Kanaoka, S. e Aoshima, S. (2008) Living cationic polymerization of  $\alpha$ -methyl vinyl ethers using  $\text{SnCl}_4$ . *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46 (6), 2202-2211.
195. Yonezumi, M., Takano, N., Kanaoka, S. e Aoshima, S. (2008) Living cationic polymerization of vinyl ethers in the presence of a strong base: poisonous or helpful? *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46 (20), 6746-6753.
196. Yonezumi, M., Kanaoka, S., Okumoto, S. e Aoshima, S. (2009) Living cationic polymerization of vinyl ethers using a strong lewis acid without stabilizing additives: effective interaction of monomers with growing ends and/or  $\text{SnCl}_4$ . *Polymer Journal*, 41 (1), 16-17.
197. Kanazawa, A., Kanaoka, S. e Aoshima, S. (2009) Major progress in catalysts for living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether: effectiveness of a variety of conventional metal halides. *Macromolecules*, 42 (12), 3965-3972.
198. Miyamoto, M., Sawamoto, M. e Higashimura, T. (1984) Synthesis of monodisperse living poly(vinyl ethers) and block copolymers by the hydrogen iodide/iodine initiating system. *Macromolecules*, 17 (11), 2228-2230.
199. Malhotra, S.L., Lessard, P. e Blanchard, L.P. (1981) The thermal decomposition and glass transition temperature of poly-*p*-methoxystyrene. *Journal Macromolecular Science-Chemistry*, A15 (2), 301-321.



### Bibliografia

200. Higashimura, T., Mitsuhashi, M. e Sawamoto, M. (1979) Synthesis of *p*-methoxystyrene-isobutyl vinyl ether block copolymers by living cationic polymerization with iodine. *Macromolecules*, 12 (2), 178-182.
201. Sawamoto, M., Ohtoyo, T., Higashimura, T., Gührs, K.-H. e Heublein, G. (1985) Living cationic copolymerization of isobutyl vinyl ether with *p*-methoxystyrene by hydrogen iodide/iodine initiating system. *Polymer Journal*, 17 (8), 929-933.
202. Kojima, K., Sawamoto, M. e Higashimura, T. (1990) Synthesis of block copolymers of *p*-methoxystyrene and vinyl ethers by the hydrogen iodide/zinc iodide initiating system. *Polymer Bulletin*, 23 (2), 149-156.
203. Weissman, S.A. e Zewge, D. (2005) Recent advances in ether dealkylation. *Tetrahedron*, 61 (33), 7833-7863.
204. Morrison, R. e Boyd, R. (1996) «Álcoois e éteres» em *Química orgânica*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pp. 253-292.
205. Carey, F.A. (2008) «Ethers, epoxides, and sulfides» em *Organic chemistry*, McGraw-Hill International Edition, New York, pp. 662-699.
206. Kemperman, G.J., Roeters, T.A. e Hilberink, P.W. (2003) Cleavage of aromatic methyl ethers by chloroaluminate ionic liquid reagents. *European Journal of Organic Chemistry*, 9, 1681-1686.
207. Xiang, M. e Jiang, M. (1995) A novel synthesis of linear high-molecular-weight poly(4-vinylphenol) and poly[styrene-*co*-(4-vinylphenol)]. *Macromolecular Rapid Communications*, 16, 477-481.
208. Dimitrov, I., Jankova, K. e Hvilsted, S. (2008) Controlled synthesis of fluorinated copolymers with pendant sulfonates. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46 (23), 7827-7834.
209. Evtuguin, D.V., Tomás, J.L., Silva A.M.S e Neto, C.P. (2003) Characterization of acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydrate Research*, 338 (7), 597-607.
210. Zakis, G.F. (1994) «Determination of acidic groups in lignosulfonic acids» em *Functional analysis of lignins and their derivatives*. T.W. Joyce (ed.), Tappi Press, Atlanta, 77-82.
211. Zakis, G.F. (1994) «Methoxy groups» em *Functional analysis of lignins and their derivatives*. T.W. Joyce (ed.), Tappi Press, Atlanta, 3-12.
212. Gellerstedt, G. (1992) «Chemical degradation methods: permanganate oxidation» em *Methods in lignin chemistry*. S.Y. Lin e C.W. Dence (eds.), Springer-Verlag, New York, 322-333.

### Bibliografia

213. Santos, S.G.M. (2007) «Cinética e formação de aldeído siríngico durante a oxidação de lenhossulfonatos com oxigénio em meio alcalino». Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro.
214. Higashi, F., Akiyama, N., Takahashi, I. e Koyama, T. (1984) Direct polycondensation of aromatic dicarboxylic acids and bisphenols with tosyl chloride and N,N-dimethylformamide in pyridine. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 22 (7), 1653-1660.
215. Bevington, J.C. e Huckerby, T.N. (2006) Studies of end-groups in polystyrene using  $^1\text{H}$  NMR. *European Polymer Journal*, 42 (6), 1433-1436.
216. Murthy, N.S. e Barton Jr., R. (2000) «Polymer Industry» em *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*, F.H. Chung e D.K. Smith (eds.), New York.
217. Bellamy, L.J. (1975) «Aromatic compounds» em *The Infrared spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, Ltd., London, pp. 72-96.
218. Bellamy, L.J. (1975) «Organo-sulphur compounds» em *The Infrared spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, Ltd., London, pp. 394-409.
219. Faix, O. (1992) «Fourier transform infrared spectroscopy» em *Methods in lignin chemistry*. S.Y. Lin, e C.W. Dence (eds.), Springer-Verlag, New York, pp 83-109.
220. Sun, R.C.; Lu, Q. e Sun, X.F. (2001) Physico-chemical and thermal characterization of lignins from *Caligonum monogoliacum* and *Tamarix spp.* *Polymer Degradation and Stability*, 72 (2), 229-238.
221. Goldschmid, O. (1971) «Ultraviolet spectra» em *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*, K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, pp. 241-266.
222. Pavia, D.L.; Lampman, G.M. e Krutz, G.S. (2001) «Ultraviolet spectroscopy» em *Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*. Fort Worth (ed.), Harcourt College Publishers, pp. 353-289.
223. Seca, A.M.L. (1999) Kenaf (*Hibiscus cannabinus*): extracção e caracterização estrutural de constituintes alifáticos, fenólicos simples e macromoleculares. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.
224. Williams, D.H. e Fleming, I. (1989) «Ultraviolet and visible spectra» em *Spectroscopic methods in organic chemistry*. McGraw-Hill, London, pp. 1-28.
225. Lin, S.Y. (1992) «Ultraviolet spectrophotometry» em *Methods in lignin chemistry*, S.Y. Lin, e C.W. Dence (eds.), Springer-Verlag, New York, pp 217-232.
226. Fergus, B.J. e Goring, D.A.I. (1970) The location of guaiacyl and syringyl lignins in birch xylem tissue. *Holzforschung*, 24 (4), 113-117.

### *Bibliografia*

227. Fergus, B.J. e Goring, D.A.I. (1970) The distribution of lignin in birch wood as determined by ultraviolet microscopy. *Holzforschung*, 24 (4), 118-124.
228. Kleinert, T.N. (1971) UV absorption of acid hydrolysates of bleached pulps. *Papier*, 25 (2), 65-67.
229. Bellamy, L.J. (1975) «Alkanes» em *The infrared spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, Ltd., London, pp. 13-36.
230. Bellamy, L.J. (1975) «Alcohols and phenols» em *The infrared spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, Ltd., London, pp. 107-128.
231. Bellamy, L.J. (1975) «Carboxylic acids» em *The infrared spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, Ltd., London, pp. 183-202.
232. Bellamy, L.J. (1975) «Esters and lactones» em *The infrared spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, Ltd., London, pp. 203-220.
233. Bellamy, L.J. (1975) «Ethers, peroxides and ozonides» em *The infrared spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, Ltd., London, pp. 129-140.
234. Nimz, H.H. (1974) Beech lignin-proposal of a constitutional scheme. *Angewandte Chemie International Edition English*, 13, 313-321.
235. Sudo, K. e Pepper, J.M. (1982) Lignin and related compounds. IX. The isolation of a dimer with a benzyloisochroman structure from the hydrogenolysis products of aspen lignin. *Canadian Journal of Chemistry*, 60 (2), 229-230.
236. Chang, H.-M. e Allan, G.G. (1971) «Oxidation» em *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*, K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, pp. 433-485.
237. Glennie, D.W. (1971) «Reactions in sulfite pulping» em *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*, K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, pp 597-637.
238. Gellerstedt, G. (1976) The reactions of lignin during sulfite pulping. *Svensk Papperstidn*, 79, (16) 537-543.
239. Woodbrey, J.C. Higginbottom, H.P. e Culbertson, H.M. (1965) Proton magnetic resonance study on the structures of phenol-formaldehyde resins. *Journal of Polymer Science*, 3, (3PA) 1079-1106.
240. Marchessault, R.H., Coulombe, S., Morikawa, H. e Danielle, R. (1982) Characterization of aspen exploded wood lignin. *Canadian Journal Chemistry*, 60 (18), 2372-2382.

### Bibliografia

241. Alonso, M.V., Rodríguez, J.J., Oliet, M., Rodríguez, F., García, J. e Gilarranz, M.A. (2001) Characterization and structural modification of ammoniac lignosulfonate by methylation. *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (11), 2661-2668.
242. Lisboa, S.A., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto C., Goodfellow, B.J. (2005) Isolation and structural characterization of polysaccharides dissolved in *Eucalyptus globulus* kraft black liquors. *Carbohydrate Polymers*, 60 (1), 77–85.
243. Luthaes, B.F., Myrvold, B.O., Lauten, R.A., Endeshaw, M.M. (2008)  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR data of benzylsulfonic acids—Model compounds for lignosulfonates. *Magnetic Resonance Chemistry*, 46 (3), 299–305.
244. Gellerstedt, G. e Gierer, J. (1971) The reactions of lignin during acidic sulphite pulping. *Svensk Papperstidn*, 74 (5), 117–127.
245. Gellerstedt, G. e Gierer, J. (1968) The reactions of lignin during neutral sulfite pulping. Part I. The behaviour of  $\beta$ -aryl ether structures. *Acta Chemica Scandinavica*, 22 (8), 2510–2518.
246. Gellerstedt, G. e Gierer, J. (1970) The reactions of lignin during neutral sulfite pulping. Part III. The mechanism of formation of styrene- $\beta$ -sulphonic acid structures. *Acta Chemica Scandinavica*, 24 (5), 1645–1654.
247. Gellerstedt, G. e Gierer, J. (1972) The reactions of lignin during neutral sulfite pulping. Part IV. The behaviour of structural elements of the pinoretinol type. *Acta Chemica Scandinavica*, 26 (2), 701–714.
248. Ralph, S.A., Ralph, J. e Landucci, L.L. (2004) NMR database of lignin and cell wall model compounds, disponível em <http://ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=10491>, acessado em 2009.
249. Robert, D. (1992) «Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry» em *Methods in lignin chemistry*; S.Y. Lin, e C.W. Dence (eds.), Springer-Verlag, New York, 250–273.
250. Reis, A., Domingues, M.R.M., Domingues, P., Ferrer-Correia, A.J. e Coimbra M.A. (2003) Positive and negative electrospray ionisation tandem mass spectrometry as a tool for structural characterisation of acid released oligosaccharides from olive pulp glucuronoxylans. *Carbohydrate Research*, 338 (7), 1497–1505.
251. Pinto, P.C., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. e Silvestre, A.J.D. (2002) Behaviour of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. Part 2. Analysis by NMR, ESI/MS and GPC techniques. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 22 (2-3), 109–125.
252. Fengel, D. e Wegener, G. (1984) «Influence of temperature» em *Wood, chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, New York, pp 319-344.

### *Bibliografia*

253. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. e Zheng, C. (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86 (12-13), 1781–1788.
254. Pryor, W. A. (1966) *Free Radicals*, McGraw-Hill, New York.
255. Lora, J.H., Creamer, A.W.; Wu, L.C.F. e Goyal, G.C. (1991) Chemicals generated during alcohol pulping: Characteristics and applications. *Proceedings of the International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Melbourne, Vol. 2, pp. 431-438.
256. Hatakeyama, H. e Hatakeyama, T. (2010) Lignin structure, properties and applications. *Advances in Polymer Science*, 232, 1-63.
257. Hocking, M.B. (1997) Vanillin: synthetic flavoring from spent sulfite liquor. *Journal of Chemical Education*. 74 (9), 1055-1059.
258. Dardelet, S., Froment, P., Lacoste, N. e Robert, A. (1985) Aldehyde syringique. possibilite de production a partir de Bois Feuillus. *Revue ATIP*, 39, 267-274.
259. Starnes, W.H. (1980) «Mechanisms of autoxidation in neutral or alkaline media» em *Chemistry of delignification with oxygen, ozone and peroxides*. J.S. Gratzl, J. Nakano e R.P. Singh (eds.), Uni Publishers Co., Ltda, Tokyo.
260. Shevchenko, S.M. (1995) «Oxidation of lignin» em *Advances in oxygenated processes*. A.L. Baumstark (ed.), JAI Press Inc., New York, Vol. 4.
261. Ji, Y., Vanska, E., van Heiningen, A. (2009) Rate determining step and kinetics of oxygen delignification. *Pulp and Paper Canadian*, 110, 29-35.
262. Gierer, J. (1982) The chemistry of delignification. A general concept. Part II. *Holzforschung*, 36, 55-64.
263. Tarabanko, V.E., Petukhov, D.V. e Selyutin, G.E. (2004) New mechanism for the catalytic oxidation of lignin to vanillin. *Kinetics and Catalysis*, 45 (4), 569-577.
264. Tomlinson, G.H., Hibbert, H. (1936) Studies on lignin. XXIV. The formation of vanillin from waste sulfite liquor. *Journal of the American Chemical Society*, 58 (2), 345-348.
265. Dardelet, S., Froment, P., Lacoste, N. e Robert, A. (1985) Vanilline et aldehyde syringique: stabilité à l'oxydation en milieu alcalin par l'oxygène. *Revue ATIP*, 39, 369-376.
266. Morrison, R. e Boyd, R. (1996) «Aldeídos e Cetonas. Adição Nucleófila» em *Química orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pp. 749-808.
267. Bjørsvik, H.-R. (1999) Fine chemicals from liginosulfonates. 1. Synthesis of vanillin by oxidation of liginosulfonates. *Organic Process Research*, 3 (5), 330-340.

### *Bibliografia*

268. Bogomolov, B.J. e Sapotnitsky, S.A. (1989) Processing of sulfate and sulfite liquors (in Russian). Lesnaya Prom. Moscow.
269. Kuznetsov, B.N., Kuznetsova, S.A., Danilov, V.G., Kozlov, I.A., Tarabanko, V.E., Ivanchenko, N.M. e Alexandrova, N.B. (2002) New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass. *Catalysis Today*, 75 (1-4), 211-217.
270. Gierer, J. e Wännström, S. (1984) Formation of alkali-stable C-C-bonds between lignin and carbohydrate fragments during kraft pulping. *Holzforschung*, 38 (4), 181-184.
271. Bellamy, L.J. (1975) «Alkenes» em *The infrared spectra of complex molecules*, Chapman and Hall, Ltd., London, pp. 37-63.
272. Morrison, R. e Boyd, R. (1996) «Espectroscopia e estrutura» em *Química orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pp. 673-748.
273. Carey, F.A. (2008) «Spectroscopy» em *Organic chemistry*, McGraw-Hill International Edition, New York, pp. 516-577.
274. Brandolini, A.J. e Hills, D.D. (2000) «Aliphatic backbones: aromatic pendant groups» em *NMR spectra of polymers and polymer additives*, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 143-176.
275. Cowie, J.M.G. e Arrighi, V. (2008) «Introduction» em *Polymers: chemistry & physics of modern material*, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, pp. 1-28.
276. Sorenson, W.R., Sweeny, F. e Campbell, T.D. (2001) «Preparation, fabrication, and characterization of polymers» em *Preparative methods of polymer chemistry*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 13-40.
277. Canevarolo, S.V. (2007) «Cromatografia de exclusão por tamanho» em *Técnicas de caracterização de polímeros*. S.V Canevarolo Jr. (ed.), Artliber Editora, S. Paulo, pp. 117-145.
278. Huang, J.-W., Lu, W.-C., Yeh, M.-Y., Lin, C.-H. e Tsai, I-S. (2008) Unusual thermal degradation of maleic anhydride grafted polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 48, 1550-1554.
279. Abate, L., Blanco, I., Bottino, F.A., Di Pasquale, G., Fabbri, E., Orestano, A. e Pollicino, A. (2008) Kinetic study of the thermal degradation of PS/MMT nanocomposites prepared with imidazolium surfactants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 (3), 681-686.
280. Tai, Q., Chen, L., Song, L., Nie, S., Hua, Y. e Yuen, R.K.K. (2010) Preparation and thermal properties of a novel flame retardant copolymer a state. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 830-836.

### Bibliografia

281. Kalsi, P.S. (2004) «Ultraviolet (UV) and visible spectroscopy» em Spectroscopy of organic compounds. New Age International Ltd, New Delhi, pp. 9-64.
282. Tüzen, M. e Özdemir, M. (2003) Chromatographic determination of phenolic acids in the snowdrop by HPLC. Turkish Journal of Chemistry, 27 (1), 49-54.
283. He, Y.-Y., Wang, X.-C., Fan, X.-Y., Zhao, B. e Jin, P.-K. (2008) Interaction mechanism of anthracene with benzoic acid and its derivatives. Chinese Journal of Chemistry, 26 (8), 1373-1379.
284. Saleh, F.Y., Ong, W.A., Kim, I. e Haj-Mahmoud, Q. (1991) Structural features of aquatic fulvic acids by analytical and preparative HPLC followed by spectroscopic characterization. Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment, 33, 47-61.
285. Andjelković, M., Van Camp, J., De Meulenaer, B., Depaemelaere, G., Socaciu, C., Verloo, M. e Verhe, R. (2006) Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups. Food Chemistry, 98 (1), 23-31.
286. Kitayama, S., Sanui, K. e Ogata, N. (1984) Synthesis of aromatic polyesters by direct polycondensation with triphenylphosphine dichloride. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 22 (10), 2705-2712.
287. Kimura, K., Horii, T. e Yuhiko, Y. (2003) Morphology of poly(*p*-oxybenzoyl) crystal prepared by direct polycondensation of *p*-hydroxybenzoic acid with *p*-toluenesulfonyl chloride in pyridine. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41 (21), 3275-3282.
288. Kimura, K., Kohama, S.I. e Yamashita, Y. (2002) Preparation of aromatic polyesters under unstoichiometric condition by reaction-induced crystallization of oligomers. 1. Polymerization of *p*-acetoxybenzoic acid in the presence of alkyloxybenzoic acid. Macromolecules, 35 (20), 7545-7552.
289. Kimura, K., Kohama, S.I. e Yamashita, Y. (2003) Novel direct polycondensation of 4-hydroxybenzoic acid by means of reaction-induced crystallization of oligomers under nonstoichiometric condition. Macromolecules, 36 (14), 5043-5046.
290. Yerlikaya, Z., Aksoy, S. e Bayramli, E. (2003) Structure and properties of fully aromatic thermotropic liquid-crystalline copolyesters containing *m*-hydroxybenzoic acid units. Journal of Applied Polymer Science, 90 (12), 3260-3269.
291. Jackson, W.J. Jr (1980) Liquid crystal polymers. IV. Liquid crystalline aromatic polyesters. British Polymer Journal, 12, 154-162.
292. Lieser, G. (1983) Polymer single crystals of poly(4-hydroxybenzoate). II. A contribution to crystal structure and polymorphism. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 21 (9), 1611-1633.

### Bibliografia

293. Hanna, S. e Windle, A.H. (1988) Geometrical limits to order in liquid crystalline random copolymers. *Polymer*, 29 (2), 207-223.
294. Rosenau-Eichin, R., Ballauff, M., Grebowicz, J., Fischer, E.W. (1988) Structure and thermal transitions of poly(*p*-oxybenzoate-*co-m*-oxybenzoate)s. *Polymer*, 29 (3), 518-525.
295. Coulter, P.D., Hanna, S. e Windle, A.H. (1989) Parent homopolymers of liquid crystalline polyesters. *Liquid Crystals*, 5 (5), 1603-1618.
296. Economy, J. (1989) Aromatic polyesters of *p*-hydroxybenzoic acid. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 169, 1-22.
297. Jackson, W.J. (1989) Liquid-crystal polymers. 11. Liquid-crystal aromatic polyesters-early history and future-trends. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 169, 23-49.
298. Yerlikaya, Z., Aksoy, S. e Bayramli, E. (2001) Synthesis and characterization of fully aromatic thermotropic liquid-crystalline copolyesters containing *m*-hydroxybenzoic acid units. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39 (19), 3263–3277.
299. Dong, D., Jiang, S., Ni, Y. e Jiang, B. (2001) Syntheses and properties of thermotropic copolyesters of *p*-hydroxybenzoic acid. *European Polymer Journal*, 37 (3), 611-617.
300. Cowie, J.M.G. e Arrighi, V. (2008) «The glassy state and glass transition» em *Polymers: Chemistry & physics of modern material*. CRC Press Taylor & Francis Group, New York, pp. 321-343.
301. Cowie, J.M.G. e Arrighi, V. (2008) «The crystalline state and partially ordered structures» em *Polymers: Chemistry & physics of modern material*. CRC Press Taylor & Francis Group, New York, pp. 279-319.
302. Tunca, U. (1995) Preparation of azo functional poly(isobutylvinyl ether) oligomers and block copolymers via combination of living cationic and condensation polymerization. *Polymer*, 36 (20), 3955-3961.
303. Palos, I., Cadenas-Pliego, G., Knjazhanski, S.Y., Jimeénez-Regalado, E.J., De Casas, E.G. e Ponce-Ibarra, V.H. (2005) Poly(vinyl alcohol) obtained by hydrolysis of poly(vinyl silyl ethers) and poly(vinyl ethers) synthesized with indenyltitanium trichloride. *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2), 264-271.
304. Ebewe, R.O. (2000) «Introduction» em *Polymer science and technology*. R. Fried (ed), CRC Press LLC, New York, pp. 1-23.
305. Kennedy, J.P. e Maréchal, E. (1982) Carbocationic polymerization. Wiley-Interscience, New York.



### Bibliografia

306. Okamura, S., Higashimura, T. e Takeda, K. (1961) Cationic copolymerization of isobutene. I. Copolymerization with styrene or  $\alpha$ -methylstyrene. *Kobunshi Kagaku*, 18, 389-395.
307. Okamura, S., Higashimura, T., Imanishi, Y., Yamamoto, R. e Kimura, K. (1967) Cationic copolymerization of isobutene. IV Copolymer degree of polymerization in cationic polymerization. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposium*, 16, 2365-2377.
308. Kennedy, J.P. e Chou, T. (1976) Poly(isobutylene-co- $\beta$ -pinene) a new sulfur vulcanizable, ozone resistant elastomer by cationic isomerization copolymerization. I. Synthesis and reactivity Studies. *Advances in Polymer Science*, 21, 1-30.
309. Masuda, T., Higashimura, T. e Okamura, S. (1970) Cationic copolymerization of 2-chloroethyl vinyl ether with styrene derivatives. *Polymer Journal*, 1, 19-26.
310. Kojima, K., Sawamoto, M. e Higashimura, T. (1991) Block copolymers of *p*-tert-butoxystyrene with isobutyl vinyl ether or styrene derivatives via sequential living cationic polymerization: synthesis of amphiphilic macromolecules with a poly(*p*-vinylphenol) segment. *Macromolecules*, 24 (10), 2658-2662.
311. Trivedi, P.D. (1979) Preliminary study of cationic copolymerization of  $\alpha$ -methylstyrene and isobutyl vinyl ether I. *Polymer Bulletin*, 1 (6), 433-436.
312. Lee, B.P., Chao, C.-Y., Nunalee, F.N., Motan, E., Shull, K.R. e Messersmith, P.B. (2006) Rapid gel formation and adhesion in photocurable and biodegradable block copolymers with high DOPA content. *Macromolecules*, 39 (5), 1740-1748.
313. Waite, J.H. (1987) Natures underwater adhesive specialist. *Chemtech*, 17 (11), 692-697.
314. Waite, J.H. (2002) Adhesion a la moule. *Integrative and Comparative Biology*, 42 (6), 1172-1180.
315. Dalsin, J.L., Hu, B.-H., Lee, B.P. e Messersmith, P.B. (2003) Mussel adhesive protein mimetic polymers for the preparation of nonfouling surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (14), 4253-4258.
316. Waite, J.H. e Tanzer, M.L. (1981) Polyphenolic substance of *Mytilus edulis*-novel adhesive containing L-DOPA and hydroxyproline. *Science*, 212 (4498), 1038-1040.
317. Papov, V.V., Diamond, T.V., Biemann, K. e Waite, J.H. (1995) Hydroxyarginine-containing polyphenolic proteins in the adhesive plaques of the marine mussel *Mytilus edulis*. *Journal of Biological Chemistry*, 270 (34), 20183-20192.
318. Waite, J.H. e Qin, X.X. (2001) Polyphenolic phosphoprotein from the adhesive pads of the common mussel. *Biochemistry*, 40, 2887-2893.

### **Bibliografia**

319. Statz, A.R., Meagher, R.J., Barron, A.E. e Messersmith, P.B. (2005) New peptidomimetic polymers for antifouling surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (22), 7972-7973.
320. Yu, M. e Deming, T.J. (1998) Synthetic polypeptide mimics of marine adhesives. *Macromolecules*, 31 (15), 4739-4745.
321. Frank, B.P. e Belfort, G. (2002) Adhesion of *Mytilus edulis* foot protein 1 on silica: ionic effects on bifouling. *Biotechnology Progress*, 18 (3), 580-586.
322. Hwang, D.S., Yoo, H.J.; Jun, J.H., Moon, W.K. e Cha, H.J. (2004) Expression of functional recombinant mussel adhesive protein Mgfp-5 in *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology*, 70 (6), 3352-3359.

## Errata

Pg.	Onde se lê ...	Deve-se ler ...
33	... fragmento de lenhina é protonada originando o ião benzilo ...	... fragmento de lenhina é protonada originando o ião <b><u>benzílico</u></b> ...
61	... iii) abertura do anel dos éteres cíclicos por processos iónicos ou radicais ...	... iii) abertura do anel dos éteres cíclicos por processos iónicos ou <b><u>radicais</u></b> ...
106	... de resinosas e folhosas apresentam coeficientes de absorção a 270 e 280 nm ...	... de <b><u>folhosas e resinosas</u></b> apresentam coeficientes de absorção a 270 e 280 nm ...
111	... Lenhinas com baixo grau de condensação ...	... Lenhinas com <b><u>alto</u></b> grau de condensação ...
116	Figura 35 → sinal 29 ... Por exemplo, o H <sub>β</sub> das estruturas β-O-4 está desviado para campos superiores ...	Figura 35 → sinal <b><u>28</u></b> ... Por exemplo, o H <sub>β</sub> das estruturas β-O-4 <b><u>não-sulfonadas</u></b> está desviado para campos superiores ...
123	... No entanto, os sinais mais intensos a m/z 273 destas estruturas ... ... Os iões moleculares m/z 289, 259 e 195/194 foram atribuídos às unidades siringilo sulfonadas ligadas por ligações β-O-4 na posição benzílica ... ... identificadas por RMN de <sup>13</sup> C (Figura 33). O composto IV foi detectado na ...	... No entanto, os sinais mais intensos destas estruturas ... ... Os iões moleculares m/z 289, 259, <b><u>209</u></b> e 195/194 foram atribuídos às unidades siringilo sulfonadas <b><u>na posição benzílica e</u></b> ligadas por ligações β-O-4 ... ... identificadas por RMN de <sup>13</sup> C (Figura 33). O composto <b><u>VI</u></b> foi detectado na ...
132	... com formação de estruturas do tipo coniferilo/sinapilaldeído que originam a vanilina via reacção heterolítica por clivagem retroaldol ... ... formação radicais fenóxilo produzindo a vanilina via reacção homolítica ...	... com formação de estruturas do tipo <b><u>sinapilaldeído</u></b> que originam o <b><u>aldeído siríntrico</u></b> via reacção heterolítica por clivagem retroaldol ... ... formação radicais fenóxilo produzindo <b><u>o aldeído siríntrico</u></b> via reacção homolítica ...
133	... Os resultados sugerem que os ácidos aromáticos são obtidos ...	... Os resultados sugerem que os ácidos aromáticos são <b><u>também</u></b> obtidos ...
203/204	Figura 97 → a) H <sub>CH</sub> (H <sub>1</sub> ) / H <sub>CH2</sub> (H <sub>2</sub> ) b), c) e d) H <sub>CH2</sub> (H <sub>8</sub> ) / H <sub>CH</sub> (H <sub>1</sub> )	Figura 97 → a) H <sub>CH</sub> (H <sub>1</sub> ) ≥ H <sub>CH2</sub> (H <sub>2</sub> ) b), c) e d) H <sub>CH2</sub> (H <sub>8</sub> ) ≥ H <sub>CH</sub> (H <sub>1</sub> )
206	Figura 99 → H <sub>CH2</sub> (H <sub>8</sub> ) / H <sub>CH</sub> (H <sub>1</sub> ) H <sub>CH</sub> (H <sub>10</sub> ) > H <sub>CH2</sub> (H <sub>2</sub> ) H <sub>CH3</sub> (H <sub>11</sub> )	Figura 99 → <b><u>H<sub>CH2</sub> (H<sub>8</sub>) &gt; H<sub>CH</sub> (H<sub>1</sub>) &gt; H<sub>CH2</sub> (H<sub>2</sub>)</u></b>